

Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Ludwig-Maximilians-Universität München

NMR-spektroskopische und röntgenkristallographische Untersuchungen von Silicium(IV)-Kohlenhydratverbindungen

Johanna Elisabeth Schulten

aus

Tübingen

2013

Erklärung

Diese Dissertation wurde im Sinne von § 7 der Promotionsverordnung vom 28. November 2011 von Herrn Prof. Dr. Peter Klüfers betreut.

Eidesstattliche Versicherung

Diese Dissertation wurde eigenständig und ohne unerlaubte Hilfe erarbeitet.

München, den 22.04.2013

Johanna Elisabeth Schulten

Dissertation eingereicht am: 22.04.2013

1. Gutachter: Prof. Dr. P. Klüfers
2. Gutachter: Prof. Dr. H.-C. Böttcher

Mündliche Prüfung am: 23.05.2013

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung.....	1
1.1	Kohlenhydrate	1
1.2	Kohlenhydrate als Liganden	4
1.3	Silicium.....	6
1.4	Ziel dieser Arbeit.....	7
2	Ergebnisse.....	8
2.1	Allgemeines zur Aufklärung von Konfiguration und Konformation in Lösung	8
2.2	Umsetzungen mit Aldosen.....	12
2.2.1	Glycerinaldehyd und Tetrosen	14
	D-Glycerinaldehyd	14
2.2.2	Aldopentosen	18
	Adenosin	19
	D-Ribose	20
	D-Arabinose	24
	D-Xylose.....	28
	Methyl- β -D-xylopyranosid.....	30
	D-Lyxose	32
2.2.3	Aldohexosen.....	36
	D-Allose.....	36
	D-Glucose	41
	Methyl- α - / Methyl- β -D-glucopyranosid	44
	D-Mannose	48
	Methyl- α -D-mannopyranosid.....	49
	L-Gulose.....	51
	D-Galactose	54
	Methyl- α - / Methyl- β -D-galactopyranosid	57
2.3	Umsetzungen mit Ketosen	58
2.3.1	Dihydroxyaceton und D-Erythrulose	58
2.3.2	Pentulosen.....	61
	L-Ribulose	61
	D-Xylulose.....	63
2.3.3	Hexulosen.....	65
	D-Psicose	65
	D-Fructose	66

Methyl- β -D-fructopyranosid	68
L-Sorbose	70
2.4 Umsetzungen mit Zuckersäuren	72
2.4.1 Aldonsäuren	74
D-Ribonsäure	74
D-Arabinonsäure	76
D-Xylonsäure	79
D-Gluconsäure	81
D-Mannonsäure	83
L-Gulonsäure	84
D-Galactonsäure	84
2.4.2 Weinsäuren	85
D-, L- und <i>rac</i> -Weinsäure	86
<i>meso</i> -Weinsäure	90
2.5 Umsetzungen mit Zuckeralkoholen	92
Erythritol	92
L-Threitol	95
D-Mannitol	97
2.6 Umsetzungen mit <i>N</i> -Acetylneuraminsäure	99
3 Diskussion	102
3.1 Synthese- und Kristallisationsstrategie	102
3.2 Lösungsgleichgewichte	103
3.3 Hydrolysebeständigkeit der Siliciumverbindungen	104
3.4 ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Verschiebungen	104
3.5 Bevorzugte Bindungsmuster bei Monosilylierung	107
3.6 Bevorzugte Bindungsmuster bei Disilylierung	109
3.6.1 Offenkettige Produkte und die Anwendbarkeit einer <i>threo</i> / <i>erythro</i> -Regel	109
3.6.2 Furanosen und Pyranosen	114
3.6.3 Ketosen	116
3.7 Chelatfünfringbildung über <i>trans</i> -ständige Hydroxygruppen	117
3.8 Bindung über schwach basische Sauerstoffatome	118
3.9 <i>N</i> -Acetylneuraminsäure	119
3.10 Kristallstrukturen	120
3.11 Verwendung von Modellverbindungen	121
4 Zusammenfassung	122
5 Experimenteller Teil	126
5.1 Analytische Methoden	126

5.1.1	NMR-Spektroskopie	126
5.1.2	Röntgendiffraktometrie	126
5.1.3	Massenspektrometrie	127
5.1.4	Röntgenpulverdiffraktometrie	128
5.2	Edukte, Lösungsmittel und Reagenzien.....	128
5.3	Darstellung der Ausgangsverbindungen.....	130
5.3.1	Darstellung von L-Ribulose	130
5.4	(Di- <i>tert</i> -butyl)silylen-Ester von Aldosen	131
5.4.1	Umsetzung mit D-Glycerinaldehyd im Molverhältnis 1:1.....	131
5.4.2	Umsetzung mit D-Erythrose im Molverhältnis 1:1	131
5.4.3	Umsetzung mit D-Threose im Molverhältnis 1:1.....	132
5.4.4	Umsetzung mit Adenosin im Molverhältnis 1:1 mit Base	132
5.4.5	Umsetzung mit Adenosin im Molverhältnis 1:1 ohne Base	133
5.4.6	Umsetzung mit D-Ribose im Molverhältnis 1:1	133
5.4.7	Umsetzung mit D-Ribose im Molverhältnis 1:2	134
5.4.8	Umsetzung mit D-Arabinose im Molverhältnis 1:1	135
5.4.9	Umsetzung mit D-Arabinose im Molverhältnis 1:2	135
5.4.10	Umsetzung mit D-Xylose im Molverhältnis 1:2	136
5.4.11	Umsetzung mit <i>rac</i> -Xylose im Molverhältnis 1:2	136
5.4.12	Umsetzung mit Methyl- β -D-xylopyranosid im Molverhältnis 1:1	137
5.4.13	Umsetzung mit D-Lyxose im Molverhältnis 1:1.....	137
5.4.14	Umsetzung mit D-Lyxose im Molverhältnis 1:2.....	137
5.4.15	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Umsetzung der Aldohexosen	139
5.4.16	Umsetzung mit D-Allose im Molverhältnis 1:1.....	139
5.4.17	Umsetzung mit D-Allose im Molverhältnis 1:2.....	140
5.4.18	Umsetzung mit D-Glucose im Molverhältnis 1:1.....	140
5.4.19	Umsetzung mit D-Glucose im Molverhältnis 1:2.....	141
5.4.20	Umsetzung mit Methyl- α -D-glucopyranosid im Molverhältnis 1:1.....	141
5.4.21	Umsetzung mit Methyl- α -D-glucopyranosid im Molverhältnis 1:2.....	142
5.4.22	Umsetzung mit Methyl- β -D-glucopyranosid im Molverhältnis 1:1	142
5.4.23	Umsetzung mit Methyl- β -D-glucopyranosid im Molverhältnis 1:2	143
5.4.24	Umsetzung mit D-Mannose im Molverhältnis 1:1	143
5.4.25	Umsetzung mit D-Mannose im Molverhältnis 1:2	144
5.4.26	Umsetzung mit Methyl- α -D-mannopyranosid im Molverhältnis 1:1	144
5.4.27	Umsetzung mit Methyl- α -D-mannopyranosid im Molverhältnis 1:2	145
5.4.28	Umsetzung mit L-Gulose im Molverhältnis 1:1	145
5.4.29	Umsetzung mit L-Gulose im Molverhältnis 1:2	145

5.4.30	Umsetzung mit D-Galactose im Molverhältnis 1:1.....	146
5.4.31	Umsetzung mit D-Galactose im Molverhältnis 1:2.....	146
5.4.32	Umsetzung mit Methyl- α -D-galactopyranosid im Molverhältnis 1:1	147
5.4.33	Umsetzung mit Methyl- β -D-galactopyranosid im Molverhältnis 1:1.....	147
5.4.34	Umsetzung mit Methyl- β -D-galactopyranosid im Molverhältnis 1:2.....	148
5.5	(Di- <i>tert</i> -butyl)silylen-Ester von Ketosen	149
5.5.1	Umsetzung mit 1,3-Dihydroxyaceton im Molverhältnis 1:1	149
5.5.2	Umsetzung mit L-Ribulose im Molverhältnis 1:2.....	149
5.5.3	Umsetzung mit D-Xylulose im Molverhältnis 1:2	150
5.5.4	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Umsetzung der Ketohehexosen	151
5.5.5	Umsetzung mit D-Psicose im Molverhältnis 1:2	151
5.5.6	Umsetzung mit D-Fructose im Molverhältnis 1:2.....	151
5.5.7	Umsetzung mit Methyl- β -D-fructopyranosid im Molverhältnis 1:1	152
5.5.8	Umsetzung mit Methyl- β -D-fructopyranosid im Molverhältnis 1:2	152
5.5.9	Umsetzung mit L-Sorbose im Molverhältnis 1:2	153
5.6	(Di- <i>tert</i> -butyl)silylen-Ester von Zuckersäuren.....	154
5.6.1	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Umsetzung der Zuckersäurelactonen	154
5.6.2	Allg. Arbeitsvorschrift zur Umsetzung der Natriumsalze der Zuckersäuren	154
5.6.3	Umsetzung mit D-Ribonsäure- γ -lacton im Molverhältnis 1:2	154
5.6.4	Umsetzung mit Na[Rib1A1H ₋₁] im Molverhältnis 1:2.....	155
5.6.5	Umsetzung mit D-Arabinonsäure- γ -lacton im Molverhältnis 1:2.....	155
5.6.6	Umsetzung mit Na[Ara1A1H ₋₁] im Molverhältnis 1:2	155
5.6.7	Umsetzung mit D-Xylonsäure- γ -lacton/Na[Xyl1A1H ₋₁] im Molverhältnis 1:2	156
5.6.8	Umsetzung mit D-Gluconsäure- δ -lacton im Molverhältnis 1:2	156
5.6.9	Umsetzung mit Na[Glc1A1H ₋₁] im Molverhältnis 1:2.....	156
5.6.10	Umsetzung mit D-Mannonsäure- γ -lacton im Molverhältnis 1:2.....	157
5.6.11	Umsetzung mit L-Gulonsäure- γ -lacton im Molverhältnis 1:2	157
5.6.12	Umsetzung mit D-Galactonsäure- γ -lacton im Molverhältnis 1:2.....	157
5.6.13	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Umsetzung der Weinsäuren	158
5.6.14	Umsetzung mit D-,L- und <i>rac</i> -Weinsäure im Molverhältnis 1:1	158
5.6.15	Umsetzung mit D-,L- und <i>rac</i> -Weinsäure im Molverhältnis 1:2	158
5.6.16	Umsetzung mit <i>meso</i> -Weinsäure im Molverhältnis 1:1	159
5.6.17	Umsetzung mit <i>meso</i> -Weinsäure im Molverhältnis 1:2	159
5.7	(Di- <i>tert</i> -butyl)silylen-Ester von Zuckeralkoholen.....	160
5.7.1	Umsetzung mit Erythritol im Molverhältnis 1:1.....	160
5.7.2	Umsetzung mit Erythritol im Molverhältnis 1:2.....	160
5.7.3	Umsetzung mit L-Threitol im Molverhältnis 1:1.....	161

5.7.4	Umsetzung mit L-Threitol im Molverhältnis 1:2.....	161
5.7.5	Umsetzung mit D-Mannitol im Molverhältnis 1:2	162
5.7.6	Umsetzung mit D-Mannitol im Molverhältnis 1:3	162
5.8	(Di- <i>tert</i> -butyl)silylen-Ester von <i>N</i> -Acetylneuraminsäure	163
5.8.1	Umsetzung mit <i>N</i> -Acetylneuraminsäure im Molverhältnis 1:1.....	163
5.8.2	Umsetzung mit <i>N</i> -Acetylneuraminsäure im Molverhältnis 1:2.....	163
5.8.3	Umsetzung mit <i>N</i> -Acetylneuraminsäure im Molverhältnis 1:3.....	164
6	Anhang	165
6.1	Projektionen der Elementarzellen	165
6.2	Angaben zu den Kristallstrukturbestimmungen	184
6.3	Pulverdiffraktogramme	191
7	Literaturverzeichnis	192

Abkürzungen, Akronyme und Konventionen

Ado	Adenosin
<i>B</i>	<i>Boat</i> , Boot, Wanne (Konformation)
<i>C</i>	<i>Chair</i> , Sessel (Konformation)
CIS	<i>Coordination-Induced Shift</i>
COSY	<i>Correlation Spectroscopy</i>
d	Dublett (NMR)
DCM	Dichlormethan
DEPT	<i>Distortionless Enhancement by Polarization Transfer</i>
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DHA	Dihydroxyaceton
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
DTBS	Di- <i>tertiär</i> -butylsilyl
<i>E</i>	<i>Envelope</i> , Briefumschlag (Konformation)
<i>H</i>	<i>Half-chair</i> , Halbsessel (Konformation)
HMBC	<i>Heteronuclear Multiple-Bond Correlation</i>
HMQC	<i>Heteronuclear Multiple Quantum Coherence</i>
<i>i</i> Pr	<i>iso</i> -Propyl
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
m	Multiplett (NMR)
Me	Methyl
MS	Massenspektrometrie
NANA	<i>N</i> -Acetylneuraminsäure
NeuNAc	<i>N</i> -Acetylneuraminsäure (in Formeln)
NMR	<i>Nuclear Magnetic Resonance</i>
Ph	Phenyl
ppm	<i>parts per million</i>
<i>rac</i>	racemisch
s	Singulett (NMR)
<i>S</i>	<i>Screw-boat</i> , verdrehtes Boot (Konformation)
t	Triplett
<i>T</i>	<i>Twist(-boat)</i> , verdrehte Form (Boot bei Pyranosen, Konformation)

Tart	Weinsäure
<i>t</i> Bu	<i>tertiär</i> -Butyl
triflat	trifluormethansulfonat

- Zur exakten Beschreibung einer Verbindung wird – wenn möglich – der Abkürzung eines Kohlenhydrats ein **Stereodeskriptor** vorangestellt.
- **Glycosen** werden nach Vorgabe der IUPAC durch ihren Drei-Buchstaben-Code abgekürzt^[1]. Für manche der in dieser Arbeit verwendeten Kohlenhydrate gibt es keine Empfehlungen, sie werden in Anlehnung an gängige IUPAC-Abkürzungen benannt:

All	Allose
Ara	Arabinose
Eru	Erythrulose
Ery	Erythrose
Fru	Fructose
Gal	Galactose
Glc	Glucose
Gul	Gulose
Lyx	Lyxose
Man	Mannose
Psi	Psicose
Rib	Ribose
Rul	Ribulose
Sor	Sorbose
Thr	Threose
Xul	Xylulose
Xyl	Xylose

- Die **Ringgröße** bzw. das Vorliegen einer **offenkettigen Form** bei Glycosen wird durch die folgenden nachgestellten Buchstaben angegeben:

<i>a</i>	Aldehyd
<i>f</i>	Furanose
<i>k</i>	Keton
<i>p</i>	Pyranose

- **Zuckersäuren** werden nach ihrer Stammverbindung bei den reduzierenden Zuckern benannt und in Formeln die zur Carboxygruppe oxidierte Stelle durch ein A angegeben. Zusätzlich wird gegebenenfalls ein 4/ oder 5/ angehängt, um 1,4- und 1,5-Lactone voneinander und von offenkettigen Zuckersäuren unterscheiden zu können. Die durch die IUPAC empfohlene Abkürzung Glc1A für Gluconsäure steht ohne weitere Angaben demnach nur für die offenkettige Form.
- Bei **Weinsäuren** wird nicht wie üblich die an den beiden Carboxyfunktionen deprotonierte Form, sondern die voll protonierte Form als Tart abgekürzt.
- **Zuckeralkohole** werden nach der Aldose, von der sie sich ableiten lassen, benannt. Als Abkürzung wird zur Unterscheidbarkeit ein Vier-Buchstaben-Code verwendet.
- Obwohl es sich bei den Siliciumverbindungen in dieser Arbeit nicht um Koordinationsverbindungen handelt, wird zur besseren Vergleichbarkeit mit Koordinationsverbindungen im Folgenden sowohl von **CIS-Werten** als auch von **Chelatringen** gesprochen.
- Die für Komplexe übliche **κ-Nomenklatur**^[2] wird für die Siliciumverbindungen in dieser Arbeit verwendet, wenn ein Stickstoffatom im Liganden vorkommt. In diesen Fällen wäre die Angabe der Bindungsstelle ansonsten nicht zweifelsfrei möglich. Bei allen anderen Verbindungen sind die Deprotonierungsstellen auch die Bindungsstellen, die bei mehreren Chelatringen durch Semikola getrennt werden.

Verzeichnis der nummerierten Verbindungen

Verbindungen, deren Struktur durch eine Einkristallröntgenstrukturanalyse belegt werden konnte, sind mit einem Stern markiert.

- 1** * (1*S*,6*S*,8*R*,13*R*)-*Si*,*Si*,*Si*',*Si*'-3,3,10,10-Tetra-*tert*-butyl-2,4,7,9,11,14-hexoxa-3,10-disilatricyclo[4.8.0.0^{8,13}]tetradecan
- 2** * $\text{Si}_2\text{tBu}_4(\beta\text{-D-Eryf}2,3\text{H}_{-2}-(1\leftrightarrow 1')\text{-}\beta\text{-D-Eryf}2,3\text{H}_{-2})$
- 3** $\text{Si}t\text{Bu}_2(\beta\text{-D-Thrf}1,2\text{H}_{-2})$
- 4** $\text{Si}t\text{Bu}_2(\text{Ado}3,5\text{H}_{-2})$
- 5** $\text{Si}t\text{Bu}_2(\text{Ado}2,3\text{H}_{-2})$
- 6** $\text{Si}t\text{Bu}_2(\beta\text{-D-Ribf}2,3\text{H}_{-2})$
- 7** * $\text{Si}_2\text{tBu}_4(\beta\text{-D-Ribf}1,5;2,3\text{H}_{-4})$
- 8** $\text{Si}t\text{Bu}_2(\beta\text{-D-Ribf}3,5\text{H}_{-2})$
- 9** $\text{Si}_2\text{tBu}_4(\text{D-Rib}\alpha 2,4;3,5\text{H}_{-4})$
- 10** $\text{Si}t\text{Bu}_2(\beta\text{-D-Araf}1,2\text{H}_{-2})$
- 11** $\text{Si}_2\text{tBu}_4(\text{D-Ara}\alpha 2,3;4,5\text{H}_{-4})$
- 12** $\text{Si}_2\text{tBu}_4(\beta\text{-D-Araf}1,2;3,5\text{H}_{-4})$
- 13** $\text{Si}_2\text{tBu}_4(\beta\text{-D-Arap}1,2;3,4\text{H}_{-4})$
- 14** $\text{Si}_2\text{tBu}_4(\text{D-Xyl}\alpha 2,3;4,5\text{H}_{-4})$
- 15a** $\text{Si}_2\text{tBu}_4(\alpha\text{-D-Xylf}1,2;3,5\text{H}_{-4})$
- 15b** * $\text{Si}_2\text{tBu}_4(\alpha\text{-rac-Xylf}1,2;3,5\text{H}_{-4})$
- 16** * $\text{Si}t\text{Bu}_2(\text{OH})(\text{Me-}\beta\text{-D-Xylp}3\text{H}_{-1})$
- 17** $\text{Si}t\text{Bu}_2(\alpha\text{-D-Lyxf}2,3\text{H}_{-2})$
- 18** * $\text{Si}_2\text{tBu}_4(\text{D-Lyx}\alpha 2,4;3,5\text{H}_{-4})$
- 19** * $\text{Si}_2\text{tBu}_4(\alpha\text{-D-Lyxp}1,4;2,3\text{H}_{-4})$
- 20** $\text{Si}t\text{Bu}_2(\beta\text{-D-Allp}4,6\text{H}_{-2})$
- 21** $\text{Si}t\text{Bu}_2(\beta\text{-D-Allf}2,3\text{H}_{-2})$
- 22a** $\text{Si}_2\text{tBu}_4(\text{D-All}\alpha 2,4;3,5\text{H}_{-4})$
- 22b** $\text{Si}_2\text{tBu}_4(\text{D-All}\alpha 3,5;4,6\text{H}_{-4})$
- 23** $\text{Si}_2\text{tBu}_4(\beta\text{-D-Allp}2,3;4,6\text{H}_{-4})$
- 24** $\text{Si}_2\text{tBu}_4(\beta\text{-D-Allf}2,3;5,6\text{H}_{-4})$
- 25** $\text{Si}t\text{Bu}_2(\alpha\text{-D-Glcp}4,6\text{H}_{-2})$
- 26** $\text{Si}t\text{Bu}_2(\beta\text{-D-Glcp}4,6\text{H}_{-2})$

- 27 $\text{Si}_2\text{tBu}_4(\alpha\text{-D-Glcf1,2;3,5H}_{-4})$
- 28 $\text{SitBu}_2(\text{Me-}\alpha\text{-D-Glcp4,6H}_{-2})$
- 29 $\text{SitBu}_2(\text{Me-}\beta\text{-D-Glcp4,6H}_{-2})$
- 30 * $\text{Si}_2\text{tBu}_4(\text{Me-}\alpha\text{-D-Glcp2,3;4,6H}_{-4})$
- 31 * $\text{Si}_2\text{tBu}_4(\text{OH})(\text{Me-}\beta\text{-D-Glcp3;4,6H}_{-3})$
- 32 $\text{SitBu}_2(\alpha\text{-D-Manp4,6H}_{-2})$
- 33 $\text{Si}_2\text{tBu}_4(\beta\text{-D-Manp1,2;4,6H}_{-4})$
- 34 $\text{Si}_2\text{tBu}_4(\alpha\text{-D-Manp2,3;4,6H}_{-4})$
- 35 $\text{SitBu}_2(\text{Me-}\alpha\text{-D-Manp4,6H}_{-2})$
- 36 $\text{Si}_2\text{tBu}_4(\text{Me-}\alpha\text{-D-Manp2,3;4,6H}_{-4})$
- 37 $\text{SitBu}_2(\beta\text{-L-Gulp4,6H}_{-2})$
- 38 $\text{Si}_2\text{tBu}_4(\beta\text{-L-Gulp2,3;4,6H}_{-4})$
- 39 $\text{Si}_2\text{tBu}_4(\beta\text{-L-Gulf2,3;5,6H}_{-4})$
- 40 $\text{SitBu}_2(\alpha\text{-D-Galp4,6H}_{-2})$
- 41 $\text{SitBu}_2(\beta\text{-D-Galp4,6H}_{-2})$
- 42 $\text{Si}_2\text{tBu}_4(\alpha\text{-D-Galf1,2;5,6H}_{-4})$
- 43 $\text{SitBu}_2(\text{Me-}\alpha\text{-D-Galp4,6H}_{-2})$
- 44 $\text{SitBu}_2(\text{Me-}\beta\text{-D-Galp4,6H}_{-2})$
- 45 $\text{Si}_2\text{tBu}_4(\text{OH})(\text{Me-}\beta\text{-D-Galp3;4,6H}_{-3})$
- 46 * (5*S*,8*R*)-*Si*,*Si*,*Si'*,*Si'*-2,2,10,10-Tetra-*tert*-butyl-1,3,6,9,11,13-hexoxa-2,10-disila-dispiro[4.2.4.2]tetradecan
- 47 * $\text{Si}_2\text{tBu}_4(\beta\text{-L-Rulf1,2;3,4H}_{-4})$
- 48 * $\text{Si}_2\text{tBu}_4(\beta\text{-D-Xulf1,4;2,3H}_{-4})$
- 49 $\text{Si}_2\text{tBu}_4(\alpha\text{-D-Xulf1,3;2,4H}_{-4})$
- 50a $\text{Si}_2\text{tBu}_4(\text{D-Psik1,3;4,6H}_{-4})$
- 50b $\text{Si}_2\text{tBu}_4(\text{D-Psik3,5;4,6H}_{-4})$
- 51 $\text{Si}_2\text{tBu}_4(\text{D-Fruk1,3;4,6H}_{-4})$
- 52 $\text{Si}_2\text{tBu}_4(\beta\text{-D-Frup1,3;4,5H}_{-4})$
- 53 $\text{SitBu}_2(\text{Me-}\beta\text{-D-Frup1,3H}_{-2})$
- 54 $\text{Si}_2\text{tBu}_4(\text{Me-}\beta\text{-D-Frup1,3;4,5H}_{-4})$
- 55 $\text{Si}_2\text{tBu}_4(\alpha\text{-L-Sorp1,2;3,4H}_{-4})$
- 56 $\text{Si}_2\text{tBu}_4(\text{OH})(\text{D-Rib1A4/2,3,5H}_{-3})$
- 57 $\text{Si}_2\text{tBu}_4(\text{D-Rib1A2,4;3,5H}_{-4})$
- 58 $\text{SitBu}_2(\text{D-Ara1A4/3,5H}_{-2})$
- 59 * $\text{Si}_2\text{tBu}_4(\text{D-Ara1A2,4;3,5H}_{-4})\cdot\text{DMF}$
- 60 * $\text{Si}_2\text{tBu}_4(\text{OH})(\text{D-Xyl1A4/2,3,5H}_{-3})\cdot\text{DMF}$
- 61 * $\text{Si}_2\text{tBu}_4(\text{D-Glc1A5/2,3;4,6H}_{-4})$

- 62** $\text{Si}_2\text{tBu}_4(\text{D-Glc1A2,4;3,5H}_{-4})$
- 63** $\text{Si}_2\text{tBu}_4(\text{D-Man1A4/2,3;5,6H}_{-4})$
- 64** $\text{Si}_2\text{tBu}_4(\text{L-Gul1A4/2,3;5,6H}_{-4})$
- 65** $\text{Si}\text{tBu}_2(\text{D-Gal1A4/5,6H}_{-2})$
- 66a** $\text{Si}\text{tBu}_2(\text{D-Tart1,2H}_{-2})$
- 66b** $\text{Si}\text{tBu}_2(\text{L-Tart1,2H}_{-2})$
- 66c** $\text{Si}\text{tBu}_2(\text{rac-Tart1,2H}_{-2})$
- 67a** * $\text{Si}_2\text{tBu}_4(\text{D-Tart1,2;3,4H}_{-4})$
- 67b** * $\text{Si}_2\text{tBu}_4(\text{L-Tart1,2;3,4H}_{-4})$
- 67c** * $\text{Si}_2\text{tBu}_4(\text{L-Tart1,2;3,4H}_{-4})$
- 67d** * $\text{Si}_2\text{tBu}_4(\text{rac-Tart1,2;3,4H}_{-4})$
- 68a** $\text{Si}\text{tBu}_2(\text{meso-Tart1,2H}_{-2})$
- 68b** $\text{Si}\text{tBu}_2(\text{meso-Tart1,2H}_{-2})$
- 68c** $\text{Si}\text{tBu}_2(\text{meso-Tart1,3H}_{-2})$
- 68d** $\text{Si}\text{tBu}_2(\text{meso-Tart1,3H}_{-2})$
- 69** * $\text{Si}_2\text{tBu}_4(\text{meso-Tart1,3;2,4H}_{-4})$
- 70** $\text{Si}\text{tBu}_2(\text{Eryt1,3H}_{-2})$
- 71** $\text{Si}_2\text{tBu}_4(\text{Eryt1,3;2,4H}_{-4})$
- 72** $\text{Si}\text{tBu}_2(\text{L-Thre2,3H}_{-2})$
- 73** $\text{Si}\text{tBu}_2(\text{L-Thre1,3H}_{-2})$
- 74** $\text{Si}_2\text{tBu}_4(\text{L-Thre1,2;3,4H}_{-4})$
- 75** $\text{Si}_2\text{tBu}_4(\text{L-Thre1,3;2,4H}_{-4})$
- 76** $\text{Si}_2\text{tBu}_4(\text{D-Mann2,4;3,5H}_{-4})$
- 77** * $\text{Si}_3\text{tBu}_6(\text{D-Mann1,2;3,4;5,6H}_{-6})$
- 78** $\text{Si}\text{tBu}_2(\text{NeuNAc7,9H}_{-2}\text{-}\kappa^2\text{O}^{7,9})$
- 79** $\text{Si}_2\text{tBu}_4(\text{NeuNAc1,2,7,9H}_{-4}\text{-}\kappa^2\text{O}^{1,2}\text{:}2\kappa^2\text{O}^{7,9})$
- 80** $\text{Si}_3\text{tBu}_6(\text{NeuNAc1,2,4,5,7,9H}_{-6}\text{-}\kappa^2\text{O}^{1,2}\text{:}2\kappa\text{O}^4,2\kappa\text{N}^5\text{:}3\kappa^2\text{O}^{7,9})$

1 Einleitung

1.1 Kohlenhydrate

Außergewöhnlich und allen Kohlenhydraten gemeinsam ist die Vielzahl an funktionellen Gruppen bei relativ geringer Molekülgröße. Allgemein werden Kohlenhydrate durch die Summenformel $C_n(H_2O)_n$ (Polyhydroxyaldehyde) beschrieben, wobei diese weder für alle Zucker zutrifft, noch jede Verbindung dieser Summenformel zu den Kohlenhydraten zählt. n ist dabei mindestens drei, da in jedem Monosaccharid wenigstens ein asymmetrisches Kohlenstoffatom vorkommen muss. Bei Kettenverlängerung ist jedes weitere dann zwangsläufig ein neues Stereozentrum. Vorgegeben wird die stereochemische Einteilung in D- (*dexter*, lateinisch rechts) oder L-Zucker (*laevus*, lateinisch links) immer durch die Orientierung der am weitesten vom höchstoxidierten Kohlenstoffatom entfernte Hydroxygruppe. Von den beiden dadurch entstehenden Enantiomeren kommt in der Natur meist die D-Form vor. Bei ausreichender Kohlenstoffkettenlänge (mindestens vier Kohlenstoffatomen zwischen Carbonyl- und einer Hydroxyfunktion) bilden Monosaccharide halbacetalische Ringstrukturen aus, die dann den weitaus größten Anteil der Verbindung in Lösung ausmachen. Das frühere Carbonyl-Kohlenstoffatom wird dadurch zu einem weiteren Stereozentrum, dem anomeren Zentrum. Das alles hat das Auftreten zahlreicher Stereo- und Konstitutionsisomere zur Folge. D-Glucose ist das am häufigsten natürlich vorkommende Kohlenhydrat, mit sechs Kohlenstoffatomen und einer Aldehydfunktion gehört sie zur Gruppe der Hexosen und zur Gruppe der Aldosen (Aldohexosen). Für D-Glucose ist das Isomerengleichgewicht in Abbildung 1.1 dargestellt.^[3] Die tautomere Verbindung mit Ketofunktion ist die D-Fructose, die damit ebenfalls zu den Hexosen aber gleichzeitig zu den Ketosen gezählt wird (Ketohehexosen, Hexulosen).^[4, 5]

Zu den Kohlenhydraten gehören außerdem einige Untergruppen, die sich von den Monosacchariden ableiten lassen, unter anderem Glycoside, Zuckeralkohole (Alditole), Zuckersäuren und Aminozucker. Viele von ihnen weisen aufgrund der fehlenden Aldehydfunktion keine reduzierenden Eigenschaften mehr auf.^[4]

Kohlenhydrate sind neben Proteinen, Lipiden und Nucleinsäuren eine der vier wichtigsten Naturstoffklassen, die am Aufbau aller Organismen beteiligt sind. In der Natur kommen die meisten von ihnen im Normalfall nicht isoliert in ihrer monomeren Form vor, sondern als Oligo- und Polykondensate oder in Verbindung mit anderen Naturstoffen. Im Gegensatz zu

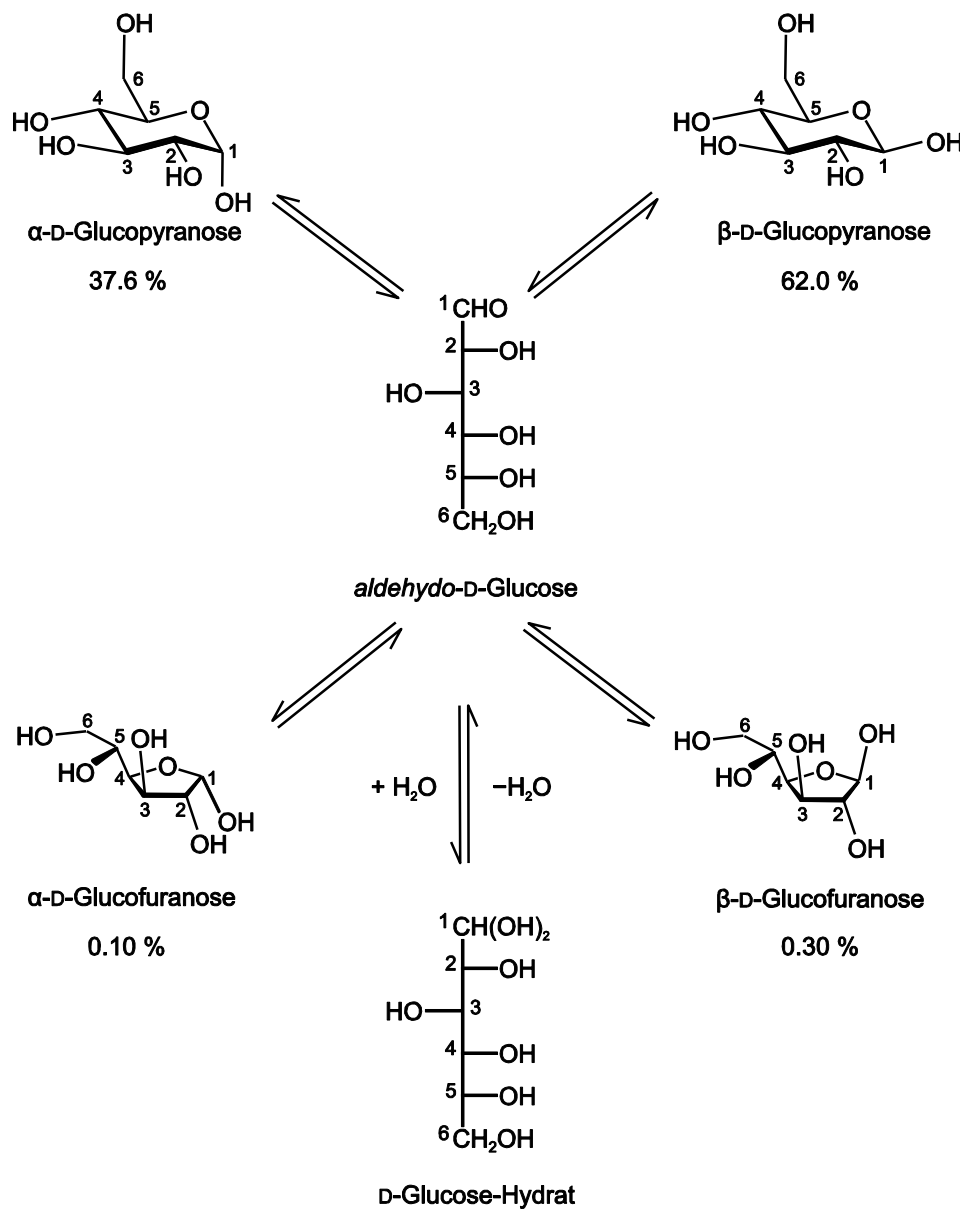
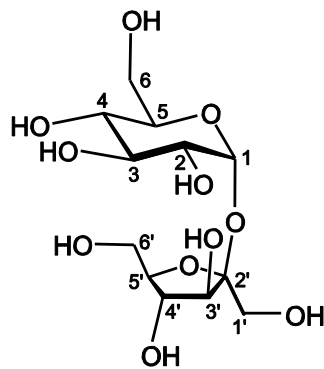
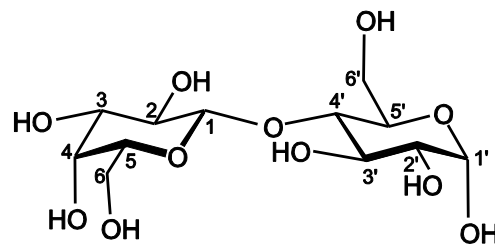
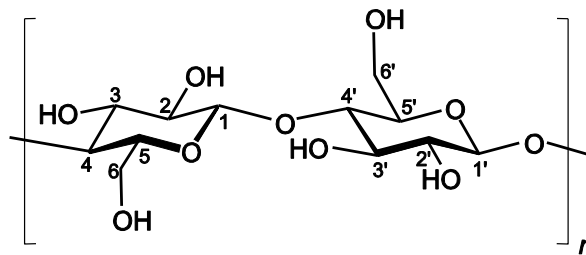


Abbildung 1.1: Isomerengleichgewicht von D-Glucose. Die Prozentangaben beziehen sich auf eine wässrige Lösung.^[3] Die offenkettige Aldehyd- und die Hydratform haben eine Häufigkeit von unter 0.01 % und können mittels NMR-Spektroskopie nicht detektiert werden.

Proteinen und Nucleinsäuren sind die Bindungsstellen und die Art der Verknüpfung der monomeren Einheiten untereinander nicht immer gleich, sondern äußerst variabel, woraus unzählige verschiedene Verbindungen resultieren. Wird die Bindung zwischen zwei Monosacchariden über deren Hydroxyfunktionen am anomeren Zentrum ausgebildet, entsteht ein nichtreduzierendes Disaccharid. Häufigste Vertreter sind die in Zuckerrüben, Zuckerpalmen



D-Saccharose

 α -D-Glcp-(1 \rightarrow 2)- β -D-Fruf α -D-Lactose β -D-Galp-(1 \rightarrow 4)- α -D-Glcp

Cellulose

 β -D-Glcp-(1 \rightarrow 4)- β -D-Glcp

Abbildung 1.2: Die Disaccharide D-Saccharose und D-Lactose, sowie die Repetiereinheit des Polysaccharids Cellulose.

und Zuckerrohr enthaltene Saccharose und Trehalose, der Hauptreservезucker der Insekten. Findet die Dehydratation zum Vollacetal nur an einem der beiden Monosaccharide über das anomere Zentrum statt, entstehen reduzierende Disaccharide wie Lactose (Milchzucker). In einem solchen Fall können zusätzliche Monomere auf die gleiche Art verknüpft werden und Oligo- oder Polysaccharide entstehen. Wichtigste Vertreter sind hier die aus Glucoseeinheiten aufgebauten Makromoleküle Stärke, Glycogen und Cellulose. Alle diese Moleküle dienen vor allem der Speicherung von Energie und als Struktursubstanzen. In Abbildung 1.2 ist je ein Vertreter dieser Verbindungen dargestellt.^[4, 6]

In den letzten Jahrzehnten konnten darüber hinaus weitere wichtige Aufgaben von Kohlenhydraten in biologischen Systemen erkannt werden. Obwohl Kohlenhydrate ohne Bindung an weitere Moleküle in Zellen vorkommen, ist die Mehrheit von ihnen an andere

Biomoleküle gebunden. Von besonderer Bedeutung sind hier vor allem Verbindungen zwischen den Naturstoffklassen, wodurch Glycoproteine und Glycolipide entstehen. Beide sind Bestandteile der Oberfläche von Säugetierzellen. Glycoproteine sind beteiligt an wichtigen Prozessen, wie unter anderem Fertilisation, Immunabwehr, Zellwachstum, Zell-Zell-Kommunikation oder Entzündungsprozessen. Es konnte gezeigt werden, dass bestimmte Oligosaccharidstrukturen zu verschiedenen Zeitpunkten der Zelldifferenzierung ausgebildet werden und damit zwischen den unterschiedlichen Entwicklungsstadien eines Organismus drastisch variieren können. Veränderungen von Oligosacchariden der extracellulären Matrix können außerdem auf bestimmte Krankheiten zurückgeführt und daher zu deren Diagnose herangezogen werden.^[6, 7]

Glycolipide bestehen aus Struktur- oder Membranlipiden, die mit einem oder mehreren Mono- oder Oligosacchariden verknüpft sind, teilweise unter Beteiligung weiterer Moleküle wie Glycerin oder Sphingosin. Die Kohlenhydratstrukturen sind dabei immer auf der Zellaußenseite der Lipiddoppelschicht lokalisiert.^[8]

Allein durch Photosynthese entstehen jährlich etwa 200 Milliarden Tonnen Kohlenhydrate, die damit einen erheblichen Teil der nachwachsenden Rohstoffe ausmachen.^[9] Die meisten Kohlenhydrate, die industriell verarbeitet werden, fließen in die Produktion von Bioethanol. Das zweite große Anwendungsgebiet ist die Nahrungsmittelindustrie, die sich vor allem die Süßkraft von Kohlenhydraten, aber auch von Zuckeralkoholen zu Nutze macht.^[10] Spätestens durch die Entdeckung der vielfältigen Aufgaben von Kohlenhydraten in Organismen wächst auch das Interesse an Kohlenhydrat-basierten Pharmazeutika.^[7] Die Entwicklung neuer effizienter Herstellungswege für Kohlenhydrate ist dafür unbedingt erforderlich, wobei viele Metalle in der Katalyse Anwendung finden können.

1.2 Kohlenhydrate als Liganden

Durch die verschiedenen Isomere eines Monosaccharids, die in Lösung im Gleichgewicht miteinander vorliegen, ergibt sich für ein Zentralmetall oder -atom ein vielfältiges dynamisches Angebot an Liganden und Bindungsstellen. Je nach Zentralatom entstehen unterschiedliche Verbindungen bei Einsatz des gleichen Kohlenhydrats. Abbildung 1.3 zeigt das am Beispiel der Produkte, die mit der Aldopentose L-Lyxose erhalten werden konnten. Palladium(II) koordiniert über zwei Chelatfünfringe die α -Pyranose, einmal über *cis*- und einmal über *trans*-ständige

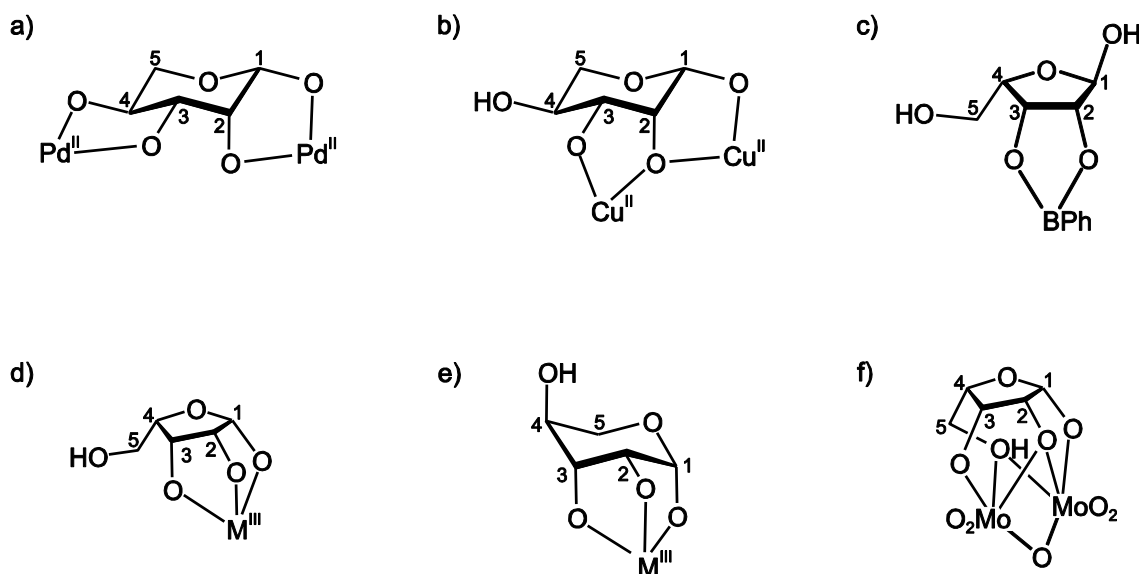


Abbildung 1.3: Bindungsmuster in den Produkten der Umsetzungen von L-Lyxose mit verschiedenen Zentralatomen. a) $\text{Pd}^{\text{II}} = \text{Pd}^{\text{II}}(\text{en})$, b) $\text{Cu}^{\text{II}} = \text{Cu}^{\text{II}}(\text{en})(\text{H}_2\text{O})$ oder $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})$, d) und e) $\text{M}^{\text{III}} = \text{Co}^{\text{III}}(\text{tacn})$ oder $\text{Ga}^{\text{III}}(\text{tacn})$; en = Ethylen-1,2-diamin, tacn = 1,4,7-Triazacyclononan.^[11-15] (Einige Verbindungen wurden mit D- statt L-Lyxose erhalten, die Darstellung aller Produkte mit L-Isomer dient der Vergleichbarkeit. Abbildung siehe auch ^[16])

Hydroxygruppen.^[11] Kupfer(II) bevorzugt *cis*-ständige Hydroxygruppen, es entstehen zwei Chelatfünfringe, verbrückt über das Sauerstoffatom O2.^[11] Mit Phenylboronsäure erhält man dagegen die β -Furanoseform. Die acideste Hydroxygruppe am Kohlenstoffatom C1 bleibt unverestert, die Bildung eines Chelatfünfrings erfolgt über die *cis*-ständigen Hydroxygruppen an C2 und C3.^[12] Tridentate Koordination kann bei Einsatz von Cobalt(III) und Gallium(III) erreicht werden. Beide koordinieren sowohl die α -Furanose, als auch die α -Pyranose. In der jeweiligen β -Konfiguration wäre dies sterisch nicht möglich.^[13] Der zweikernige Molybdän-Lyxose-Komplex ist der erste Monosaccharid-Metall-Komplex, dessen Struktur 1981 durch Einkristallröntgenstrukturanalyse bestimmt werden konnte.^[14, 15] Obwohl α - und β -Furanose im Edukt zusammen zu weniger als 3 % vorliegen,^[17] können Produktspezies mit ihnen erhalten werden, wenn sie günstige Bindungsstellen bereitstellen.

1.3 Silicium

Silicium ist nach Sauerstoff das zweithäufigste Element der Erdkruste. Die Chemie dieses Hauptgruppenelements und Halbmetalls ist geprägt durch seine hohe Oxophilie. Im Gegensatz zu seinem leichteren Homologen Kohlenstoff tritt es in der Natur daher nie elementar, sondern nur in Form seiner Verbindungen auf, meist in Silicatgesteinen oder als SiO_2 .^[18]

Die industriellen Anwendungen von Siliciumverbindungen sind vielfältig; sie werden in Gläsern, Halbleitern, Wasserenthärtern oder in Explosivstoffen^[19] eingesetzt. Für die Herstellung dieser Stoffe sind drastische Bedingungen hinsichtlich Temperatur, Druck und pH-Wert erforderlich, wohingegen mehr als 10.000 Arten von einzelligen Mikroorganismen wie Kieselalgen (Diatomeen) bekannt sind, die gelöste Kieselsäure aus dem Meerwasser aufnehmen können, um daraus unter physiologischen Bedingungen ihr Exoskelett aufzubauen.^[20, 21] Viele Pflanzen sind ebenfalls in der Lage Silicium aus dem Boden aufzunehmen, was nicht nur ihre mechanische Stabilität sichert, sondern auch ihre Widerstandsfähigkeit gegenüber Parasiten und Krankheitserregern erhöht.^[22-24] Da Silicium bei einer Zahl von Pflanzen das Kriterium der Lebensnotwendigkeit erfüllt, wurde die Bezeichnung als „quasi-essentielles Element“ vorgeschlagen.^[25]

Obwohl bereits in den 1920er Jahren vermutet wurde, dass Silicium auch für den menschlichen Organismus beim Aufbau des Bindegewebes essentiell ist, wurde bis heute keine direkte biochemische Funktion nachgewiesen. Studien in den 70er Jahren des letzten Jahrhunderts konnten zeigen, dass sowohl für Hühner als auch für Ratten ein Siliciummangel zur Verlangsamung des Wachstums und schweren Missbildungen führt.^[26, 27] Die Erklärung, dass Silicium ein entscheidender Verbindungspunkt zwischen den einzelnen Komponenten des Bindegewebes ist, stellte sich genauso als falsch heraus wie die Annahme, dass es am Collagenbildungsprozess beteiligt ist.^[28] Heute geht man davon aus, dass Silicium indirekt an der Collagenbiosynthese beteiligt ist, indem es den Austausch des Eisen(II)-Ions im aktiven Zentrum der Prolyl- und der Lysylhydroxylase gegen ein Aluminium(III)-Ion verhindert.^[28-30] Auch für Fische konnte gezeigt werden, dass durch die Anwesenheit von Silicium die Toxizität von Aluminium deutlich vermindert wird.^[31]

1.4 Ziel dieser Arbeit

Das Ziel dieser Arbeit ist es, ein detailliertes Verständnis für die Bindungsmöglichkeiten eines Silicium(IV)-Zentralatoms an polyfunktionelle Moleküle zu gewinnen. Dabei sollen systematisch die reduzierenden Zucker (Aldosen und Ketosen) untersucht und die Ergebnisse miteinander verglichen werden, um besonders günstige, immer wiederkehrende Bindungsmodi zu identifizieren. In einigen Fällen werden außerdem die von ihnen ableitbaren Methylglycoside, Aldonsäuren, Aldarsäuren oder Alditole untersucht, um die Auswirkungen einer leichten Abwandlung der funktionellen Gruppen auf das Bindungsverhalten aufzuklären. Als Silicium(IV)-Edukt wird $t\text{Bu}_2\text{Si}(\text{OTf})_2$ verwendet, um durch zwei besetzte Bindungsstellen die Komplexität der Produkte zu reduzieren und durch die sterisch anspruchsvollen Substituenten die Wahrscheinlichkeit für oligomere Produkte zu senken.

Im Mittelpunkt steht dabei die Charakterisierung der Spezies in Lösung, auch hinsichtlich ihrer Konformation. Anwendung finden hierbei ^1H -, ^{13}C , ^{29}Si - sowie 2D-NMR-Spektroskopie. Verbindungen, die kristallin erhalten werden, sollen zusätzlich röntgenographisch untersucht werden.

2 Ergebnisse

Di-*tertiär*-butyl-silyl-bis(trifluormethansulfonat) (DTBS-triflat) ist eine in der organischen Chemie häufig als Schutzgruppe verwendete Verbindung.^[32-38] Wichtigste Anwendung ist hierbei der Schutz der Sauerstoffatome O3 und O5 in Ribosederivaten bei der RNA-Synthese.^[39, 40] Innerhalb dieser Arbeit wird DTBS-triflat mit verschiedenen reduzierenden Zuckern und ausgewählten Derivaten umgesetzt, um bevorzugte Bindungsstellen und -muster an hydroxygruppenreichen Liganden zu identifizieren. Im Folgenden werden zunächst die Umsetzungen mit reduzierenden Zuckern, Aldosen (Kapitel 2.2) und Ketosen (Kapitel 2.3), sowie teilweise ihren methylierten Derivaten besprochen. In Kapitel 2.4 und 2.5 werden die Ergebnisse der Umsetzungen von Zuckersäuren und Zuckeralkoholen vorgestellt und in Kapitel 2.6 abschließend die Ergebnisse, die mit dem polyfunktionalen, stickstoffhaltigen Liganden *N*-Acetylneuraminsäure erzielt wurden.

2.1 Allgemeines zur Aufklärung von Konfiguration und Konformation in Lösung

Bei Kohlenhydraten treten ab einer Kettenlänge von vier Kohlenstoffatomen bei den Aldosen und fünf Kohlenstoffatomen bei den Ketosen verschiedene zyklische Formen zusätzlich zur offenkettigen und Hydratform auf. Diese sind auf eine intramolekulare Halbacetal-Bildung zwischen der Carbonyl- und einer Hydroxygruppe zurückzuführen. Durch die damit verbundene Entstehung eines weiteren Stereozentrums am früheren Carbonyl-Kohlenstoffatom, dem anomeren Zentrum, ergibt sich je nach Kettenlänge die Möglichkeit zwei furanoide und zwei pyranoide Formen auszubilden. (Für D-Glucose wird dieses Isomerengleichgewicht in Abbildung 1.1 der Einleitung gezeigt.)

Dargestellt werden diese Ringformen meist in der HAWORTH-Projektion, in welcher sowohl Fünf- als auch Sechsringe planar gezeichnet werden. Zumindest letztere treten in der Realität niemals planar auf, die Darstellung ist aber übersichtlich und gibt die richtige Stereochemie wieder. Pyranosen liegen bevorzugt in Sesselkonformationen (symbolisiert durch ein *C* für *chair*) vor, daneben existieren noch eine Reihe seltener auftretende Bootkonformationen (*B* für *boat*), verdrehte Boote (*T* für *twist-boat* oder *S* für *screw-boat*), Briefumschlagkonformationen (*E* für *envelope*) und Halbsessel (*H* für *half-chair*). Zur genauen

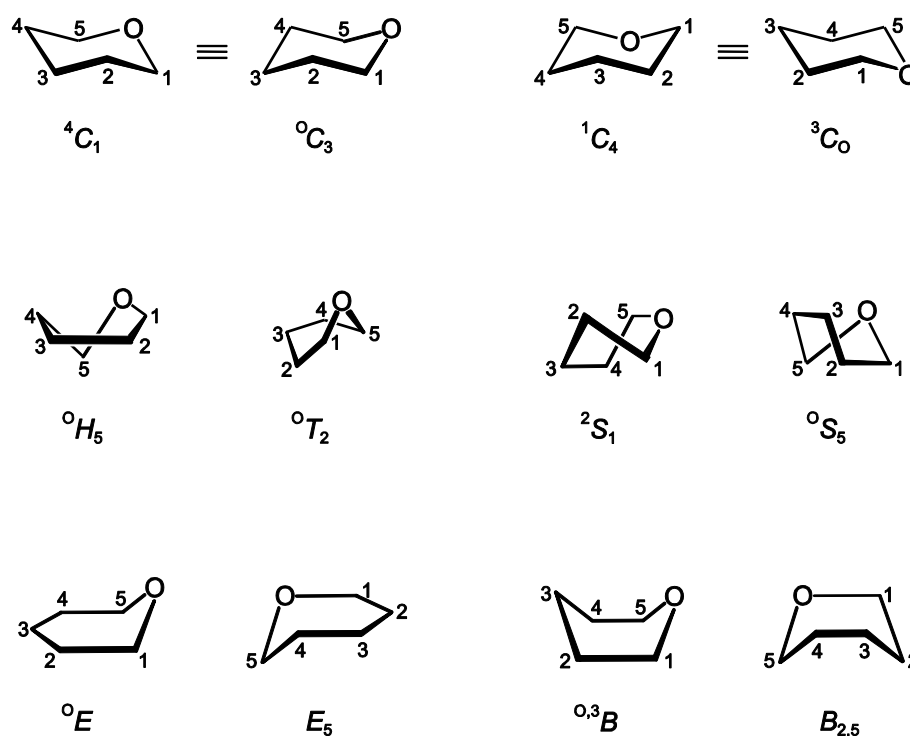


Abbildung 2.1: Mögliche Konformationen bei Ausbildung einer Pyranose. Abgebildet ist jeweils mindestens ein Beispiel für Sessel (C für *chair*), Halbsessel (H für *half-chair*), verdrehte Boote (T für *twist-boat* oder S für *screw-boat*), Briefumschlagkonformationen (E für *envelope*) und Bootkonformationen (B für *boat*).^[41, 42]

Analyse wird eine Ebene durch vier Ringatome gelegt und die Stellung der beiden übrigen zu diesen angegeben (im Fall eines *screw-boat* liegen je drei Atome in einer Ebene). Hochgestellte Zahlen symbolisieren Kohlenstoffatome, die über dieser Ebene liegen, tiefgestellte solche, die darunter liegen. Damit ergeben sich für die Sesselkonformation die Möglichkeiten eines 1C_4 - sowie eines 4C_1 -Sessels, alle anderen entsprechen diesen. Bootkonformationen werden analog bezeichnet, zum Beispiel als $B_{2,5}$ wenn die Kohlenstoffatome C2 und C5 aus der Ringebene nach unten zeigen (s. Abbildung 2.2).

Entgegen früheren Erkenntnissen von VOGT^[43] und KOPP^[44] erfahren Kohlenstoffatome, die siliciumbindenden Sauerstoffatomen benachbart sind, eine Verschiebung – zumindest bei vierfach koordiniertem Silicium mit zwei *tert*-Butyl-Gruppen. Diese Verschiebungen werden im Vergleich zum Edukt im gleichen Lösungsmittel als CIS (*Coordination-Induced Shift*) angegeben und zeigen häufig direkt die Bindungsstellen im Molekül an.

Zur Analyse der Konformation eines Moleküls müssen in erster Linie die Proton-Proton-Kopplungskonstanten betrachtet werden. Besonders der Zusammenhang zwischen der Größe von ${}^3J_{HH}$ -Kopplungen und dem H-C-C-H-Diederwinkel φ ist durch KARPLUS gut untersucht

worden.^[45] Demnach treten große 3J -Kopplungen bei Winkeln von $\varphi = 0^\circ$ und $\varphi = 180^\circ$ auf, dazwischen durchlaufen sie ein Minimum bei etwa $\varphi = 90^\circ$ (Abbildung 2.3). Natürlich müssen auch diese Werte für komplexe Moleküle wie Kohlenhydrate unter Vorbehalt übernommen werden, da beispielsweise elektronegative Substituenten, je nach Orientierung, zu einer intensiveren oder weniger intensiven Kopplung führen können.^[46, 47]

Für Furanosen ist die genaue Bestimmung der Konformation komplizierter als für Pyranosen, da die Energiedifferenzen zwischen den einzelnen Formen sehr gering sind, wodurch sie sich

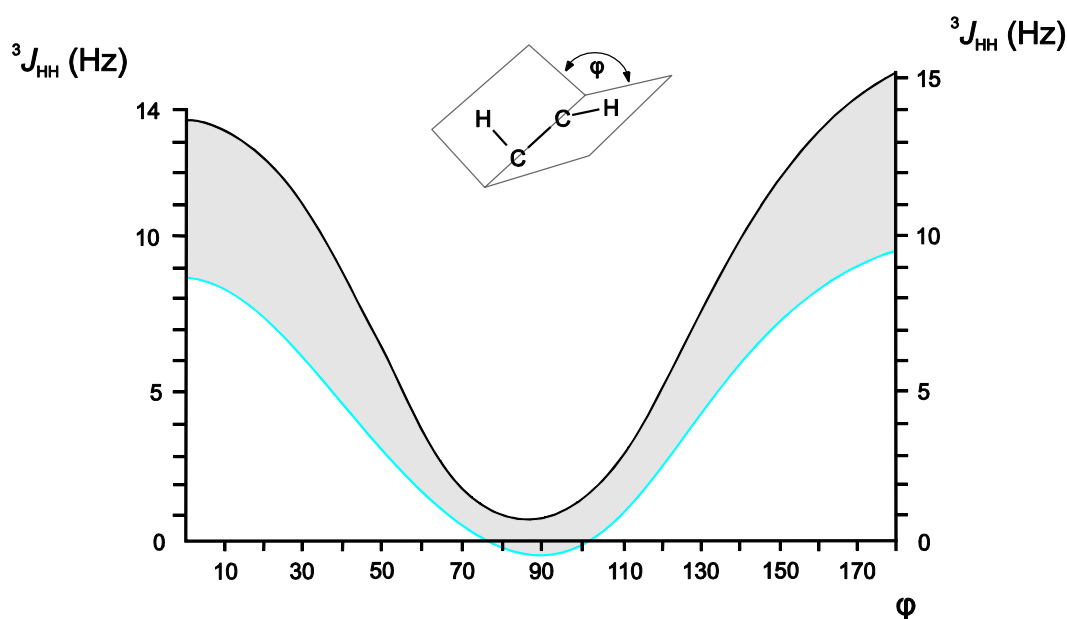


Abbildung 2.2: Die KARPLUS-Kurve: $^3J_{HH}$ -Kopplungskonstanten aufgetragen gegen den Diederwinkel φ_{HH} . Besonders große Kopplungskonstanten sind auf sehr kleine und sehr große Diederwinkel zurückzuführen.^[45] (Abbildung entnommen aus ^[48].)

leicht ineinander umwandeln oder mehrere Formen nebeneinander in Lösung vorliegen. Generell wird zwischen zwei Konformationstypen unterschieden, der Briefumschlagkonformation (abgekürzt als *E* für *envelope*) und einer verdrehten *twist*-Form (*T*). Bei Letzterer bilden drei Ringatome eine Ebene und die zwei anderen zeigen von dieser nach oben und unten, bei der Briefumschlagkonformation steht nur ein Ringatom aus der von den restlichen vier aufgespannten Ebene heraus.^[49, 50] Insgesamt ergeben sich 20 mögliche Konformationen für Furanosen, deren Auftreten kaum vorausgesagt werden kann, da sie von zu vielen Faktoren, wie beispielsweise dem anomeren Effekt und der Orientierung der Ringsubstituenten zueinander abhängen. Vor allem aufgrund der kurzen Lebenszeit einzelner

Konformere im Verhältnis zur NMR-Zeitskala können Konformationen in Lösung kaum bestimmt werden, da bei Kopplungskonstanten nie sichergestellt werden kann, ob sie tatsächlich die Kopplung wiedergeben oder nur der Mittelwert anderer Kopplungskonstanten sind. Im Verlauf der Arbeit werden trotzdem auch für die Analyse von furanoiden Produkten Kopplungskonstanten mit Hilfe der KARPLUS-Kurve interpretiert, da durch die Bindung eines $t\text{Bu}_2\text{Si}$ -Fragments die Flexibilität des Furanoserings erheblich eingeschränkt wird.

Wenn die Atomkoordinaten einer Verbindung bekannt sind, können mit dem Programm PLATON^[51] die Faltungsparameter φ , ϑ und Q nach CREMER und POPL^[52] bestimmt werden. Für Furanosen kann mit Hilfe des Phasenwinkels φ die Konformation direkt aus dem Pseudorotationskreis abgelesen werden (Abbildung 2.3).

Für Pyranosen existieren ähnliche Darstellungen, sie sind jedoch um eine Dimension komplexer, da die Winkel φ und ϑ beachtet werden müssen. Die in dieser Arbeit analysierten Pyranosekonformationen werden mit Hilfe der verschiedenen Darstellungen von JUARISTI^[41] aufgeklärt.

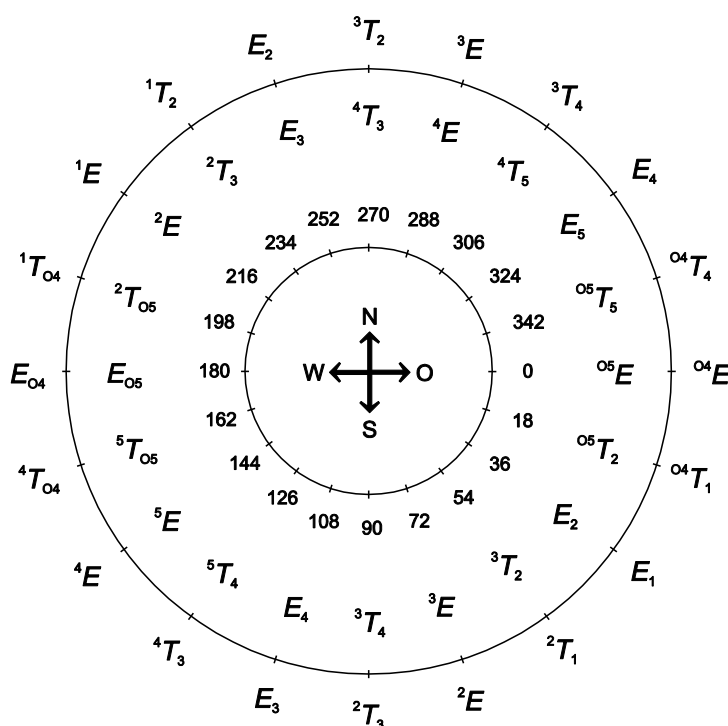
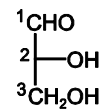


Abbildung 2.3: Pseudorotationskreis zur Bestimmung der Konformation von Furanosen. Der innerste Kreis gibt den Wert φ nach CREMER und POPL^[52] an. Anhand des mittleren Rings kann damit die Konformation abgelesen werden, wenn es sich um eine Aldofuranose handelt, mit Hilfe des äußeren, wenn es sich um eine Ketofuranose handelt.

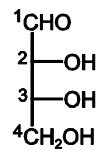
2.2 Umsetzungen mit Aldosen

Im Folgenden werden zunächst die verschiedenen Aldosen nach aufsteigender Kettenlänge und entlang des Stammbaums besprochen (Abbildung 2.4). Methylierte Zucker werden, obwohl sie keine reduzierenden Eigenschaften mehr aufweisen, bei ihrer jeweiligen Stammverbindung behandelt, da Umsetzungen mit selbigen nur durchgeführt wurden, wenn die Ergebnisse bei der Aufklärung von Spezies der reduzierenden Stammverbindungen helfen sollten. Durch die Methylierung der Hydroxygruppe am anomeren Kohlenstoffatom sind diese Derivate nicht nur einfacher in der Handhabung durch geringe Oxidationsempfindlichkeit, auch NMR-Spektren sind übersichtlicher. So kann beispielsweise ein eingesetztes β -Pyranosid weder in die α -Form noch in eine furanoide Verbindung isomerisieren, wodurch die Anzahl der möglichen Produktspezies limitiert ist.

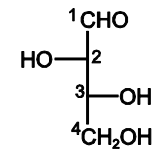
Alle eingesetzten (methylierten) Aldosen wurden kommerziell erworben und ohne weitere Aufarbeitung eingesetzt, wenn diese nicht explizit erwähnt wird.



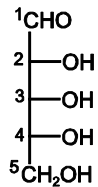
D-Glycerinaldehyd



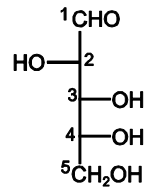
D-Erythrose



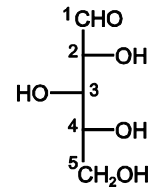
D-Threose



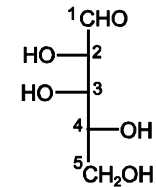
D-Ribose



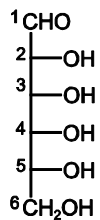
D-Arabinose



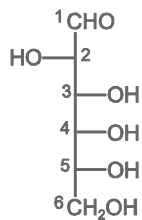
D-Xylose



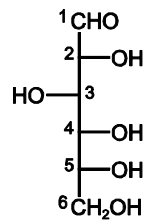
D-Lyxose



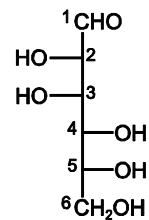
D-Allose



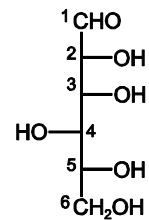
D-Altrose



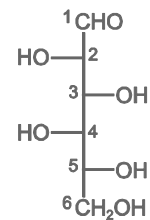
D-Glucose



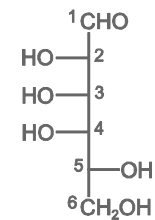
D-Mannose



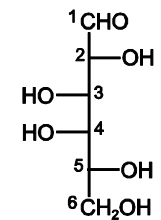
D-Gulose



D-Idose



D-Talose



D-Galactose

Abbildung 2.4: Stammbaum der D-Aldosen in der FISCHER-Projektion. Diejenigen, die in dieser Arbeit nicht umgesetzt wurden, sind grau dargestellt.

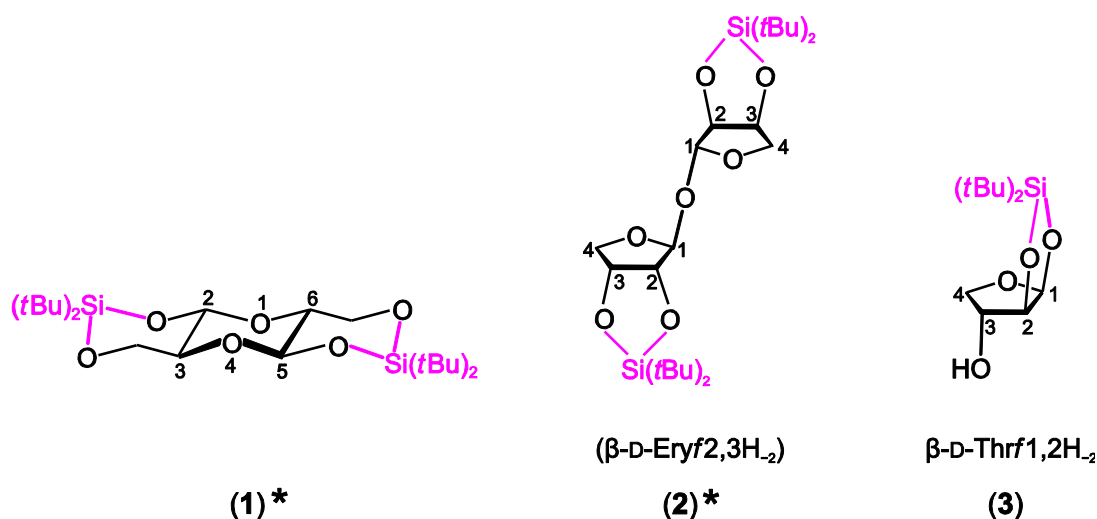


Abbildung 2.5: Die Produkte der Umsetzungen von D-Glycerinaldehyd, D-Erythrose und D-Threose mit DTBS-triflat.

2.2.1 Glycerinaldehyd und Tetrosen

D-Glycerinaldehyd

D-Glycerinaldehyd ist mit nur drei Kohlenstoffatomen der erste reduzierende Zucker mit Chiralitätszentrum in der Reihe der Aldosen. Zur Ausbildung von Furanosen und Pyranosen ist Glycerinaldehyd nicht imstande. Es ist von großer biochemischer Bedeutung, besonders in Form des phosphorylierten Glycerinaldehyd-3-phosphat ist es unter anderem Zwischenprodukt von Glykolyse, Gluconeogenese und Calvin-Zyklus.^[53]

Aus einer Umsetzung von D-Glycerinaldehyd mit Di-*tertiär*-butyl-silyl-bis(trifluormethansulfonat) (DTBS-triflat) im Molverhältnis 1:1 in DMF bei 0 °C fällt (1*S*,6*S*,8*R*,13*R*)-*Si*,*Si*,*Si*',*Si*'-3,3,10,10-Tetra-*tert*-butyl-2,4,7,9,11,14-hexoxa-3,10-disilatricyclo-[4.8.0.0^{8,13}]tetradecan (**1**) innerhalb von zwei Stunden als farbloses Pulver aus. Umkristallisation aus Chloroform führt innerhalb von vier Monaten zur Kristallisation von **1** in Form farbloser Stäbchen. In dieser Verbindung dimerisieren zwei Glycerinaldehyd-Moleküle und bilden zusammen einen Sechsring in Sesselkonformation aus, indem jeweils das Sauerstoffatom O2 eines Moleküls eine Bindung mit dem ursprünglichen Carbonyl-Kohlenstoffatom C1 des anderen eingeht. Formal entsteht durch die Bildung von Acetalgruppen ein Dioxanderivat. Dadurch können die Siliciumzentralatome über die

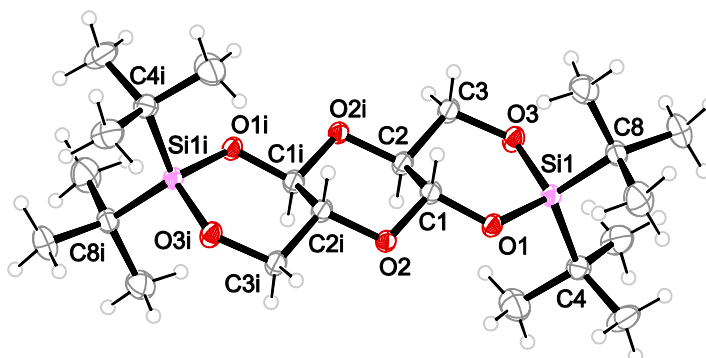


Abbildung 2.6: ORTEP-Darstellung von (1*S*,6*S*,8*R*,13*R*)-*Si,Si,Si,Si*-3,3,10,10-Tetra-*tert*-butyl-2,4,7,9,11,14-hexoxa-3,10-disila-tricyclo[4.8.0.0^{8,13}]tetradecan (**1**) im Kristall. Dargestellt sind thermische Ellipsoide mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Ausgewählte Bindungslängen in Å und Winkel in Grad: Si1-O1 1.6602(16), Si1-O3 1.6425(18), Si1-C4 1.888(3), Si1-C8 1.871(3), O1-Si1-O3 106.25(8), C4-Si1-C8 -118.30(12), C1-O1-Si1 124.46(15), C3-O3-Si1 122.11(15). Symmetrieschlüssel: ⁱ 1/2-*x*, 3/2-*y*, -*z*.

Sauerstoffatome O1 und O3 gebunden werden, wodurch sich zwei Chelatsechsringe ausbilden. **1** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *C2/c* mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle, Abbildung 2.6 zeigt die ORTEP-Darstellung eines Moleküls im Kristall. Das Auftreten eines Dimers ist vom Konstitutionsisomer des Glycerinaldehyds, der Ketose Dihydroxyaceton, seit langem bekannt. Diese liegt bereits im Edukt als Dioxanderivat vor und bleibt auch nach Bindung durch Siliciumzentralatome in dieser Form (siehe Kapitel 2.3.1 auf Seite 58.) Auch vom Glycerinaldehyd ist das Auftreten zahlreicher dimerer und oligomerer Halb- und Vollacetale in wässriger Lösung bekannt.^[54] Im Feststoff liegt es jedoch als Monomer vor, auch nach Lösen in DMF gibt es keine Hinweise auf eine Dimerisierung. Monomeres Glycerinaldehyd stellt ebenfalls zwei Hydroxygruppen zur Verfügung, wodurch ein Chelatfünfring über die Sauerstoffatome O2 und O3 entstehen könnte. Auf die zwischenzeitliche Entstehung eines solchen Produktes gibt es keinerlei Hinweise, es findet eine quantitative Umsetzung zu **1** statt. CIS-Werte lassen sich aufgrund der Dimerisierung nicht bestimmen, im ²⁹Si-NMR-Spektrum tritt ein Signal bei -3 ppm auf. Es zeigt sich im Verlauf der Arbeit, dass bei Umsetzungen von Kohlenhydraten mit DTBS-triflat Signale von Siliciumatomen, die Chelatsechsringe ausbilden, immer im negativen Bereich des ²⁹Si-NMR-Spektrums liegen, meist zwischen -4 ppm und -10 ppm.

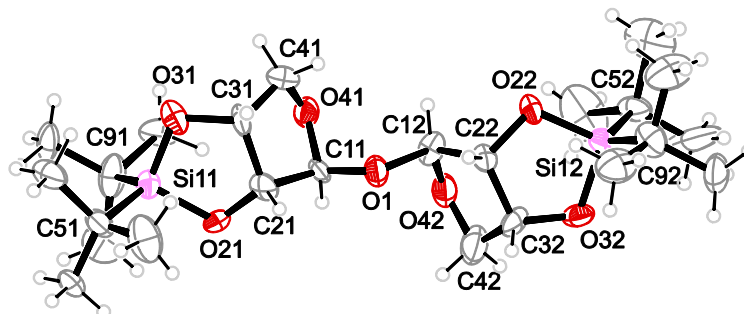


Abbildung 2.7: ORTEP-Darstellung von $\text{Si}_2\text{tBu}_4(\beta\text{-D-Eryf}2,3\text{H}_{-2}-(1\leftrightarrow1')\text{-}\beta\text{-D-Eryf}2',3'\text{H}_{-2})$ (**2**) im Kristall. Dargestellt sind thermische Ellipsoide mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 40 %. Ausgewählte Bindungslängen in Å und Winkel in Grad: Si11-O21 1.650(8), Si11-O31 1.640(9), Si11-C51 1.884(14), Si11-C91 1.846(13), Si12-O22 1.687(9), Si12-O32 1.659(8), Si12-C52 1.882(12), Si12-C92 1.894(15), O21-Si11-O31 $-97.4(4)$, C51-Si11-C91 $117.5(6)$, C21-O21-Si11 $111.1(7)$, C31-O31-Si11 $111.6(7)$, O22-Si12-O32 $-97.4(4)$, C52-Si12-C92 $122.2(6)$, C22-O22-Si12 $110.4(7)$, C32-O32-Si12 $110.3(7)$, O21-C21-C31-O31 $-6.3(12)$, O22-C22-C32-O32 $1.0(13)$. Faltungsparameter: O4–C1–C2–C3–C4 $Q_2 = 0.378(2)$ Å, $\varphi_2 = 118.163(2)^\circ$, 4T_3 .

Bei den Aldotetrosen, Erythrose und Threose, kommen zur offenkettigen Form und dem Dihydrat zwei weitere isomere Formen hinzu, die Anomere α - und β -Furanose.

D-Erythrose

Auch D-Erythrose ist als Erythrose-4-Phosphat wichtiger Bestandteil verschiedener Stoffwechselprozesse wie des Pentosephosphatwegs, des Calvin-Zyklus und des Shikimisäurewegs. In Bakterien, Pilzen und Pflanzen dient es zudem der Synthese von Pyridoxin (Vitamin B6).^[53] D-Erythrose ist erhältlich als hochviskose, gelbliche Flüssigkeit in 75 %-iger Reinheit. Aufgrund der Verunreinigungen ist es nicht möglich, Umsetzungen exakter Stöchiometrie durchzuführen. Bei einer etwa äquimolaren Umsetzung mit DTBS-triflat erhält man eine hellgelbe, klare Reaktionslösung, die innerhalb von Stunden immer dunkler wird und nach 24 Stunden dunkelbraun ist. Das nach drei Stunden aufgenommene ¹³C-NMR-Spektrum zeigt vier Signale im für Zucker relevanten Bereich. Durch die Analyse von 2D-NMR-Spektren wird das Produkt als β-Furanose identifiziert, die über die Sauerstoffatome O2 und O3 eine DTBS-Einheit bindet. Die Kohlenstoffatome C2 und C3 erfahren dabei eine Tieffeldverschiebung von mehr als 7 ppm (Tabelle 2.1). Im ²⁹Si-NMR-Spektrum wird der Verbindung ein Signal bei 21.7 ppm zugeordnet. Signale im Bereich zwischen 15 und 25 ppm zeigen im Laufe der Arbeit mit reduzierenden Zuckern ausschließlich die Bildung von Chelatfünfringen an, bei Einsatz des Eduktes DTBS-triflat.

Nach sieben Tage konnten farblose Stäbchen von $\text{Si}_2\text{tBu}_4(\beta\text{-D-Eryf2,3H}_{-2}\text{-(1}\leftrightarrow\text{1')-}\beta\text{-D-Eryf2',3'H}_{-2})$ (**2**) aus der Reaktionslösung isoliert werden. **2** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe *P*1 mit einer Formeleinheit in der Elementarzelle. Wie bereits anhand der NMR-Spektren ermittelt, liegt die $\beta\text{-D-Erythrofuranose}$ form vor, eine DTBS-Einheit bindet über die Sauerstoffatome O2 und O3. In **2** ist am Kohlenstoffatom C1 jedoch keine freie Hydroxygruppe gebunden, sondern ein Sauerstoffatom, das zu einem zweiten furanoiden Ring verbrückt. Damit hat die Verbindung keine reduzierenden Eigenschaften mehr. Der furanoide Ring nimmt eine 4T_3 -Konformation ein; wie in Abbildung 2.7 zu sehen ist, zeigt C4 von der Ebene aus nach oben, C3 nach unten. Auf die Ausbildung eines solchen Produktes in Lösung gibt es mit einem CIS-Wert von -0.3 ppm für C1 keinerlei Hinweise. Allerdings zeigt etwa ein Vergleich mit Saccharose ($\alpha\text{-D-Glcp-(1}\leftrightarrow\text{2)-}\beta\text{-D-Fruf}$), dass die Bildung eines solchen Vollacetals über zwei anomere Zentren nicht unbedingt zu einer Verschiebung der Kohlenstoffsignale führt. So ist das Signal des Kohlenstoffatoms C1 der Glucoseeinheit gegenüber einer $\alpha\text{-D-Glucopyranose}$ überhaupt nicht verschoben, das Signal des Kohlenstoffatoms C2 der Fructoseeinheit um lediglich 2.1 ppm gegenüber einer $\beta\text{-D-Fructofuranose}$.^[48] Es konnte jedoch nicht geklärt werden, ob die Dehydratation zum Vollacetal während der Reaktion stattfand, oder ob dieses bereits im Edukt vorliegt.

D-Threose

D-Threose ist in 0.1065 M wässriger Lösung erhältlich und bei 4 °C in Lösung stabil. Vor einer Umsetzung mit DTBS-triflat wurde das Wasser am Gefriertrockner vollständig entfernt und das hochviskose farblose Öl in DMF aufgenommen. NMR-Spektren der Reaktionslösung wurden direkt im Anschluss an die Umsetzung aufgenommen. Im ${}^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum ist ein Signal im für Chelatfünfringe typischen Bereich bei 20.2 ppm zu sehen. In Kombination mit CIS-Werten von 6.6 und 9.2 ppm für C1 und C2 (s. Tabelle 2.1) ergibt sich als einziges Produkt $\text{Si}(\text{tBu})_2(\beta\text{-D-Thrf1,2H}_{-2})$ (**3**) (s. Abbildung 2.5). Aufgrund der Kopplungskonstanten ${}^3J_{1,2}$ von 3.9 Hz, ${}^3J_{2,3}$ nahe Null und nur einer Kopplung von H3 zu einem der beiden Wasserstoffatome an H4 ergibt sich eine *twist*-Konformation (2T_3) für den Furanosering. Beim langsamen Abdestillieren des Lösungsmittels zersetzt sich das Produkt. Übersichten der Reaktionslösung mit verschiedenen Lösungsmitteln führte ebenfalls in keinem Fall zur Kristallisation des Produktes.

Tabelle 2.1: ^{13}C -NMR-Verschiebungen von $\text{Si}_2\text{tBu}_4(\beta\text{-D-Eryf}_{2,3\text{H}_{-2}}(1\leftrightarrow 1'))\text{-}\beta\text{-D-Eryf}_{2,3\text{H}_{-2}}$ (**2**) und $\text{Si}_2\text{tBu}_2(\beta\text{-D-Thrf}_{1,2\text{H}_{-2}})$ (**3**) im Vergleich zu den Edukten in DMF. Die Verschiebungen der Kohlenstoffatome, die aufgrund einer Siliciumbindung ihrer benachbarten Sauerstoffatome einen CIS erfahren, sind fett dargestellt. Alle Werte in ppm.

	C1	C2	C3	C4
$\beta\text{-D-Eryf}$	103.2	77.1	70.9	71.6
2	102.9	84.6	78.7	72.8
CIS	-0.3	7.5	7.8	1.2
$\beta\text{-D-Thrf}^*$	97.1	76.7	75.3	70.9
3	103.7	85.9	76.4	73.3
CIS	6.6	9.2	1.1	2.4

*Die Eduktwerte für $\beta\text{-D-Threofuranose}$ stammen aus einer Messung in D_2O .

2.2.2 Aldopentosen

Von den Aldopentosen kommen nur D-Ribose, D- und L-Arabinose und D-Xylose natürlich vor. Sie können im Stoffwechsel durch den Pentosephosphat-Zyklus aus Hexosen gebildet werden. Größte Bedeutung kommt dabei der D-Ribose zu, die nicht nur einen Hauptbestandteil der RNA bzw. als 2-Deoxyribose der DNA ausmacht, sondern auch als Hauptenergieträger der Zelle in Form von ATP vorkommt und als cAMP als sekundärer Botenstoff dient.^[53]

Aufgrund der Kettenverlängerung auf fünf Kohlenstoffatome kommen bei den Aldopentosen wiederum zwei mögliche Konfigurationen hinzu, die α - und die β -Pyranose. Die Kettenverlängerung bei den Pentosen führt nicht nur zur Ausbildung neuer Isomere, sondern zudem erstmals zum Auftreten vier freier Hydroxygruppen, wodurch sich mehr Bindungsstellen für Siliciumatome ergeben. So wurden mit den vier Aldopentosen und DTBS-triflat jeweils Umsetzungen im molaren Verhältnis 1:1 und 1:2 durchgeführt.

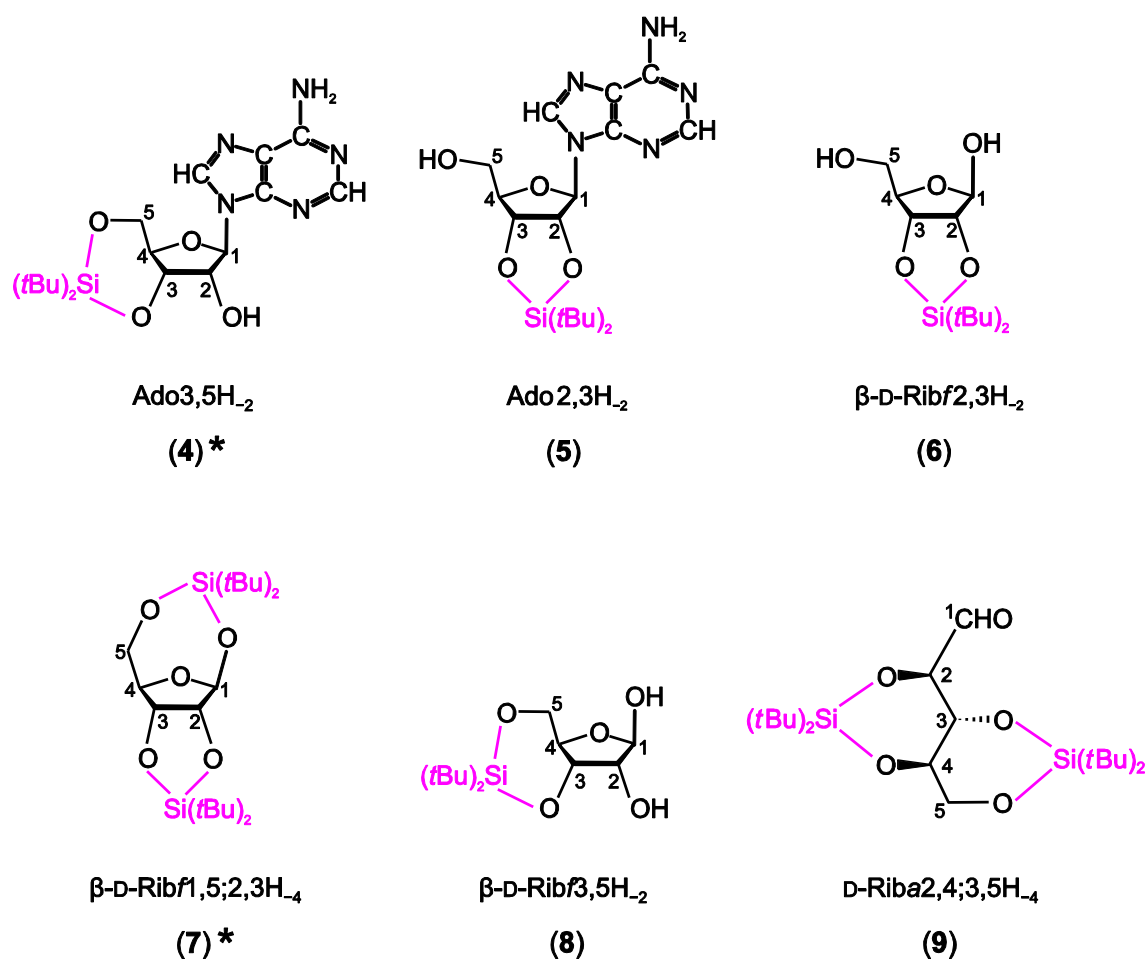


Abbildung 2.8: Die Produkte der Umsetzungen von Adenosin und D-Ribose mit DTBS-triflat.

Adenosin

DTBS-triflat wird besonders als Schutzgruppe für die Ribosederivate Adenosin und Guanosin verwendet. Die Umsetzungen werden meist in Dichlormethan, DMF oder Acetonitril durchgeführt, wobei stets eine Hilfsbase, die im Überschuss zugegeben wird, verwendet wird. Unter anderem Triethylamin, Imidazol oder Pyridin.^[33-38] In diesen Fällen werden die Sauerstoffatome O3 und O5 unter Ausbildung eines Chelatsechsrings geschützt. Frei bleibt dann die Hydroxygruppe an C2, C1 ist durch die Nucleobase besetzt. Für Adenosin konnte die resultierende Verbindung $\text{Si}(\text{tBu})_2(\text{Ado3,5H}_{-2})$ **(4)** bereits 1989 von UENO *et al.* kristallin erhalten werden.^[39] Die Analyse des ^{13}C -NMR-Spektrums der Reaktionslösung zeigt positive CIS-Werte für die Kohlenstoffatome C3 und C5 und einen negativen CIS-Wert von unter -10 ppm für C4 (siehe Tabelle 2.2). Diese ungewöhnliche Verschiebung eines Signals ins Hochfeld wurde im Verlauf der Arbeit immer wieder bei den Signalen der Kohlenstoffatome, die zwar Teil eines

Chelatsechsrings sind, jedoch kein mit dem Siliciumatom verbundenes Sauerstoffatom binden, beobachtet. Im ^{29}Si -NMR-Spektrum wird ein Signal bei -5.9 ppm der Verbindung zugeordnet, was die Ausbildung eines Chelatsechsrings bestätigt.

Führt man die Synthese unter den gleichen Bedingungen ohne Base durch, erhält man nicht mehr **4**, sondern nahezu quantitativ $\text{Si}t\text{Bu}_2(\text{Ado}2,3\text{H}_{-2})$ (**5**), mit einer Bindung der Sauerstoffatome O2 und O3 an das Siliciumzentralatom (Abbildung 2.8, siehe auch ^[55]). Die Signale der Kohlenstoffatome C2 und C3 erfahren eine Verschiebung ins Tieffeld um 8.4 und 6.8 ppm, das ^{29}Si -NMR-Spektrum zeigt ein Signal im für Chelatfünfringe typischen Bereich. Trotz vielfältiger Aufarbeitungsversuche konnte **5** nicht kristallin erhalten werden.

D-Ribose

Setzt man die freie D-Ribose mit einem Äquivalent DTBS-triflat um, erhält man sowohl mit als auch ohne Zugabe einer Hilfsbase nur ein monosilyliertes Produkt, das sich als $\text{Si}t\text{Bu}_2(\beta\text{-D-Ribf}2,3\text{H}_{-2})$ (**6**) identifizieren lässt (s. Abbildung 2.8). Die Signale der Kohlenstoffatome C2 und C3 sind mit etwa 10 ppm stark ins Tieffeld verschoben (s. Tabelle 2.2), im ^{29}Si -NMR-Spektrum ist ein Signal im charakteristischen Chelatfünfringbereich zu sehen. Die Analyse der Kopplungskonstanten anhand der KARPLUS-Beziehung und vor allem der Vergleich mit den Kopplungskonstanten der disilylierten Spezies $\text{Si}_2t\text{Bu}_4(\beta\text{-D-Ribf}1,5;2,3\text{H}_{-4})$ (**7**) lässt für **6** auf eine Briefumschlagkonformation (1E) schließen. Auf die Bildung einer über O3 und O5 gebundenen Ribofuranose gibt es keine Hinweise. **6** ist in Lösung über viele Monate stabil, wurde jedoch trotz verschiedener Aufarbeitungsmethoden nicht kristallin erhalten. Sowohl die Aufnahme in flüchtigen Lösungsmitteln und deren anschließendes langsames Verdampfen als auch die Übersichtung der Reaktionslösung mit verschiedenen Lösungsmitteln führt stets zur Zersetzung des Produktes und zur Kristallisation von $t\text{Bu}_2\text{Si}(\text{OH})_2$ ^[56, 57] oder $\text{Si}_2t\text{Bu}_4(\beta\text{-D-Ribf}1,5;2,3\text{H}_{-4})$ (**7**), dem Hauptprodukt der Umsetzung im Molverhältnis 1:2 (siehe unten). Als Nebenprodukt treten die Signale von **7** bereits in den NMR-Spektren der äquimolaren Umsetzung auf, da immer mit einem leichten Überschuss an Siliciumedukt gearbeitet wird, siehe Abbildung 2.9 b.

Bei der Umsetzung von D-Ribose mit zwei Äquivalenten DTBS-triflat fällt bereits zu Beginn der Reaktion $\text{Si}_2t\text{Bu}_4(\beta\text{-D-Ribf}2,3;1,5\text{H}_{-4})$ (**7**) als weißes Pulver aus. Die nach drei Stunden Reaktionszeit aufgenommenen NMR-Spektren zeigen die Signale zweier Hauptprodukte und eines Nebenproduktes (Abbildung 2.9 c). Besonders auffällig ist hier das Signal bei fast 200 ppm im ^{13}C -NMR-Spektrum. In diesem Bereich treten bei Kohlenhydraten ausschließlich die Signale von Carbonyl-Kohlenstoffatomen auf. Trotz der wichtigen Rolle der offenkettigen Spezies als Intermediat bei der Umlagerung zwischen den verschiedenen Ringformen, liegt

diese bei freien Zuckern zu einem so geringen Prozentsatz in Lösung vor, dass sie durch NMR-Spektroskopie nicht detektierbar ist. Um die einzelnen Signale den verschiedenen Spezies zuordnen zu können, und vor allem, um die Signale im ^{29}Si -NMR-Spektrum denen im ^{13}C -NMR-Spektrum zuzuordnen, wurden die NMR-Messungen im Abstand von Tagen und wenigen Wochen wiederholt. Bereits nach zwei bis drei Tagen hat sich die offenkettige Spezies zersetzt, über einen längeren Zeitraum ist nur die Spezies **7** in Lösung stabil, die auch als Feststoff erhalten wird. Es handelt sich wie beim einzigen Produkt der äquimolaren Umsetzung um eine β -Furanose mit einem Chelatfünfring über die Sauerstoffatome O2 und O3, ein zweites Siliciumatom bindet die Sauerstoffatome O1 und O5, wodurch sich ein Chelatsiebenring ausbildet. Die CIS-Werte der Kohlenstoffatome, deren benachbarte Sauerstoffatome ein Siliciumzentralatom binden, liegen mit 3.6 bis 9.7 ppm im üblichen Bereich. Auffallend hoch ist dagegen ein Wert von 7.3 ppm für C4, der nur auf die Ausbildung des Chelatsiebenrings

Tabelle 2.2: ^{13}C -NMR-Verschiebungen von Produkten der Umsetzungen von Adenosin und D-Ribose mit DTBS-triflat im Vergleich zu den Edukten in DMF. Die Verschiebungen der Kohlenstoffatome, die aufgrund einer Siliciumbindung ihrer benachbarten Sauerstoffatome einen CIS erfahren, sind fett dargestellt. Alle Angaben in ppm.

	C1	C2	C3	C4	C5
Adenosin	89.7	74.6	72.2	87.4	63.0
4	91.4	74.1	74.7	76.8	67.7
CIS	1.7	-0.5	2.5	-10.6	4.7
5	91.3	83.0	79.0	89.2	62.4
CIS	1.6	8.4	6.8	1.8	-0.6
β -D-Ribf	102.6	76.8	71.5	84.1	63.7
6	104.4	85.9	80.8	88.7	63.6
CIS	1.8	9.1	9.3	4.6	-0.1
7	106.2	86.5	81.1	91.4	68.0
CIS	3.6	9.7	9.6	7.3	4.3
8	103.6	77.7	78.3	73.3	67.6
CIS	1.0	0.9	6.8	-10.8	3.9

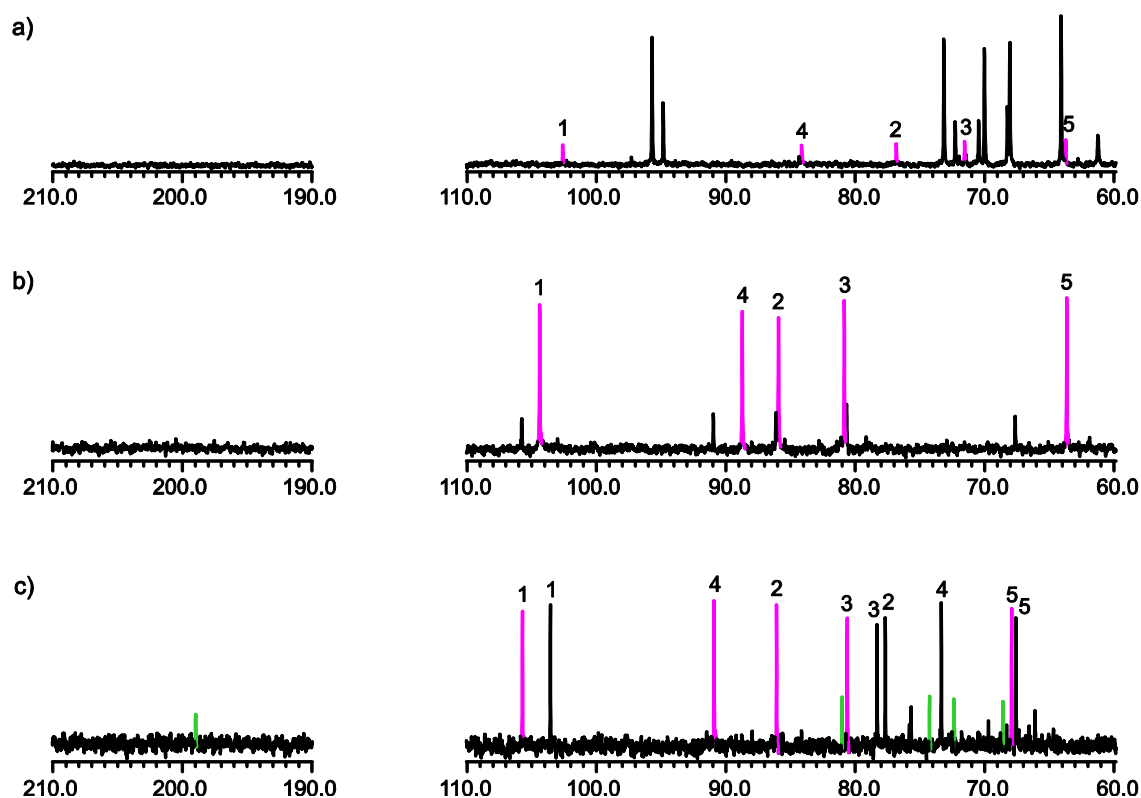


Abbildung 2.9: ^{13}C -NMR-Spektren in DMF. a) D-Ribose, pink dargestellt ist β -D-Ribofuranose. b) Eine äquimolare Umsetzung von D-Ribose mit $t\text{Bu}_2\text{Si}(\text{OTf})_2$, pink dargestellt ist $\text{Si}t\text{Bu}_2(\beta\text{-D-Ribf}2,3\text{H}_{-2})$ (**6**). c) Eine Umsetzung von D-Ribose mit $t\text{Bu}_2\text{Si}(\text{OTf})_2$ im Molverhältnis 1:2, pink dargestellt ist $\text{Si}_2t\text{Bu}_4(\beta\text{-D-Ribf}1,5;2,3\text{H}_{-4})$ (**7**), schwarz die monosilylierte Spezies $\text{Si}t\text{Bu}_2(\beta\text{-D-Ribf}3,5\text{H}_{-2})$ (**8**). Die offenkettige Spezies $\text{Si}_2t\text{Bu}_4(\text{D-Riba}2,3;4,5\text{H}_{-4})$ (**9**) ist grün hervorgehoben.

zurückgeführt werden kann. Im ^{29}Si -NMR-Spektrum werden zwei Signale **7** zugeordnet, eines bei 22.9 ppm im typischen Chelatfünfringbereich und eines bei -4.4 ppm. Die Signale von Chelatsiebenringen liegen demnach im selben Bereich des Spektrums wie die von Chelatsechsringen.

Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels wird **7** durch Aufreinigung mittels Säulenchromatographie in einer Ausbeute von 62 % in Form farbloser Stäbchen erhalten. **7** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $P2_12_12_1$ mit 4 Formeleinheiten in der Elementarzelle, Abbildung 2.10 zeigt die Molekülstruktur im Kristall. Der furanoide Ring der Ribose liegt in einer Briefumschlagkonformation (1E) vor.

Die Signale des zweiten Hauptproduktes der Umsetzung können $\text{Si}t\text{Bu}_2(\beta\text{-D-Ribf}3,5\text{H}_{-2})$ (**8**) zugeordnet werden. Diese Chelatisierung entspricht dem bekannten, zuerst an Adenosin entdeckten Bindungsmuster. Die Signale der Kohlenstoffatome C3 und C5 sind ins Tieffeld verschoben, für C4 wird wie bei Verbindung **4** eine Hochfeldverschiebung von unter -10 ppm

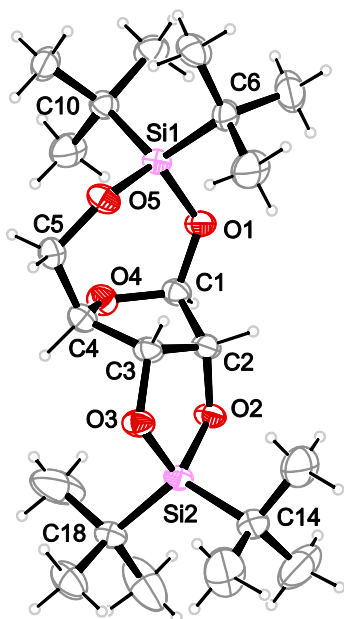


Abbildung 2.10: ORTEP-Darstellung von $\text{Si}_2(\text{tBu})_4(\beta\text{-D-Ribofuranose})$ (**7**) im Kristall. Dargestellt sind thermische Ellipsoide mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Ausgewählte Bindungslängen in Å und Winkel in Grad: Si1-O1 1.649(2), Si1-O5 1.647(2), Si1-C6 1.886(3), Si1-C10 1.889(3), Si2-O2 1.661(2), Si2-O3 1.658(2), Si2-C14 1.886(4), Si2-C18 1.888(4), O1-Si1-O5 $-109.43(12)$, C6-Si1-C10 $117.26(15)$, C1-O1-Si1 $128.0(2)$, C5-O5-Si1 $130.1(2)$, O2-Si2-O3 $-97.05(11)$, C14-Si2-C18 $117.59(16)$, C2-O2-Si2 $111.33(19)$, C3-O3-Si2 $111.21(19)$, O2-C2-C3-O3 $20.7(3)$. Faltungsparameter: O4-C1-C2-C3-C4 $Q_2 = 0.324(4)$ Å, $\varphi_2 = 215.3(7)^\circ$, 1E .

beobachtet. Ein Signal bei -5.9 ppm im ^{29}Si -NMR-Spektrum zeigt die Ausbildung des Chelatsechsrings und ist ebenfalls bereits im Spektrum von Verbindung **4** zu finden. Nach Analyse der Kopplungskonstanten zeigt sich, dass auch die Konformation des furanoiden Rings mit der Konformation des Adenosins im Kristall übereinstimmt. Beide liegen in der *twist*-Konformation 3T_2 vor, was für einen spannungsfreien Chelatsechsring über die Sauerstoffatome O3 und O5 besonders günstig ist. **8** ist das einzige Beispiel für die Bildung eines nur einfach koordinierten Kohlenhydrates in einer Umsetzung im Molverhältnis 1:2. Dies erscheint umso erstaunlicher, da zumindest bei Ausbildung eines α -Isomers ein zweiter Chelatring über die Sauerstoffatome O1 und O2 ohne größere Spannung möglich wäre. Auch bei Zugabe des Siliciumeduktes im Überschuss ist keine Veränderung der drei detektierten Isomere zu beobachten. **8** ist gegenüber einer säulenchromatographischen Aufarbeitung nicht stabil und konnte nicht kristallin erhalten werden.

Das offenkettige Aldehydisomer wird als $\text{Si}_2\text{tBu}_4(\text{D-Ribofuranose})$ (**9**) identifiziert (siehe Abbildung 2.8). Wegen fehlender Referenzdaten können mit Hilfe der Verschiebungen im ^{13}C -NMR-Spektrum keine Rückschlüsse auf die genauen Bindungsstellen eines oder mehrerer Siliciumatome gezogen werden. Die Identifizierung des Produktes gelingt ausschließlich über das ^{29}Si -NMR-Spektrum, in welchem zwei Signale zwischen -6 und -7 ppm zwei Chelatsechsringe anzeigen. Dieses Isomer wurde aufgrund der kurzen Lebensdauer nicht isoliert und kristallin erhalten.

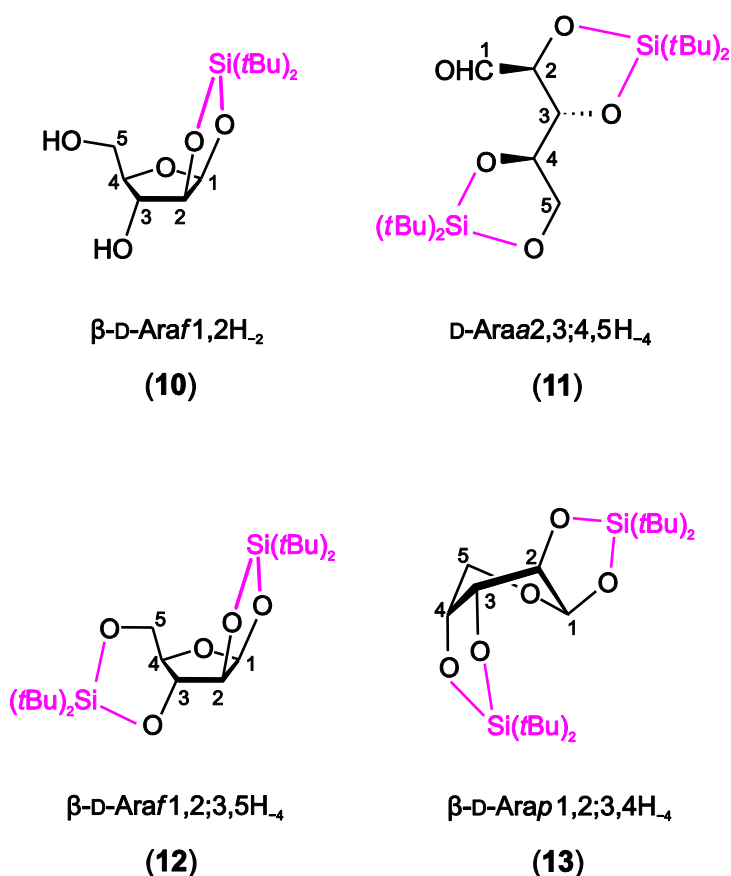


Abbildung 2.11: Die Produkte der Umsetzungen von D-Arabinose mit DTBS-triflat.

D-Arabinose

Als zweite Aldopentose wurde D-Arabinose mit DTBS-triflat umgesetzt. Die äquimolare Umsetzung ergibt sowohl ein ^{13}C - als auch ein ^{29}Si -NMR-Spektrum mit schlechtem Signal-zu-Rausch-Verhältnis. Die Hauptspezies wird dennoch mittels NMR-Spektroskopie als β -Furanose identifiziert. Die Signale der Kohlenstoffatome C1 und C2 erfahren eine Tieffeldverschiebung von 4.1 und 8.2 ppm (s. Tabelle 2.3), im ^{29}Si -NMR-Spektrum wird der Spezies ein Signal im Chelatfünfringbereich zugeordnet. Verbindung **10** wird damit als $\text{Si}(\text{tBu})_2(\beta\text{-D-Araf1,2H}_2)$ identifiziert, kann aufgrund fehlender Kopplungskonstanten jedoch hinsichtlich ihrer Konformation nicht weiter charakterisiert werden.

Die Umsetzung im Molverhältnis 1:2 ergibt eine hellgelbe, klare Reaktionslösung, aus der auch nach Wochen und Monaten kein Produkt ausfällt oder kristallisiert. Das ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt drei Isomere, die zu etwa gleichen Teilen nebeneinander vorliegen, siehe Abbildung 2.12. Die Zuordnung zu den einzelnen Produktspezies erfolgte durch 2D-NMR-Spektren, wobei es

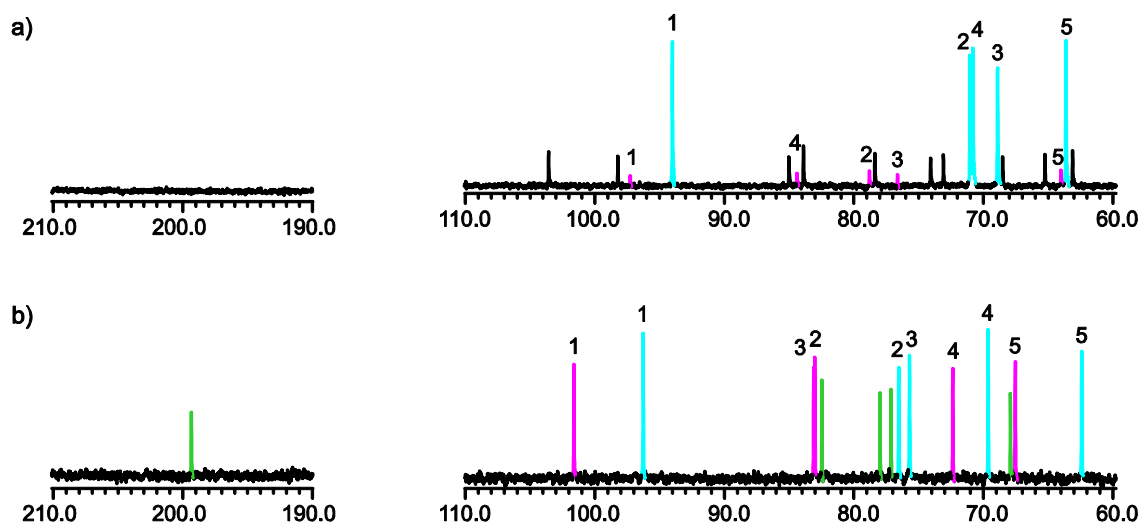


Abbildung 2.12: ^{13}C -NMR-Spektren in DMF. a) D-Arabinose: blau hervorgehoben ist die β -Pyranose, pink die β -Furanose. b) Reaktionslösung einer Umsetzung von D-Arabinose mit DTBS-triflat im Molverhältnis 1:2: blau hervorgehoben ist $\text{Si}_2(\text{tBu})_4(\beta\text{-D-Arap1,2;3,4H-}_4)$ (**13**), pink ist $\text{Si}_2(\text{tBu})_4(\beta\text{-D-Araf1,2;3,5H-}_4)$ (**12**). $\text{Si}_2(\text{tBu})_4(\text{D-Araa2,3;4,5H-}_4)$ (**11**) ist grün dargestellt.

hilfreich war, dass die Isomere in Lösung unterschiedlich stabil sind. Wie bereits bei D-Ribose ist auch hier eine offenkettige Aldehydspezies zu sehen, die sich innerhalb von Tagen zersetzt. Ihre genaue Struktur kann wiederum nur aus den Verschiebungen im ^{29}Si -NMR-Spektrum und nicht durch CIS-Werte im ^{13}C -NMR-Spektrum bestimmt werden. Zwei Signale bei 18.8 und 20.3 ppm zeigen, dass bei D-Arabinose – im Gegensatz zur D-Ribose – zwei tBu_2Si -Einheiten über Chelatfünfringe an das Zuckerrückgrat binden. Damit wird Verbindung **11** als $\text{Si}_2\text{tBu}_4(\text{D-Araa2,3;4,5H-}_4)$ identifiziert. Alle Produkte sind in Abbildung 2.11 zu sehen.

Auch die zweite, furanoide Spezies ist nur für wenige Wochen in Lösung stabil. Im ^{29}Si -NMR-Spektrum werden der Verbindung ein Signal im Chelatfünfring- und ein Signal im Chelatsechsring-bereich zugeordnet. Das Signal des Kohlenstoffatoms C4 ist mit -11.8 ppm extrem ins Hochfeld verschoben, was mit Sicherheit einen Chelatsechsring über die Sauerstoffatome O3 und O5 anzeigt, wie er bereits bei Adenosin und Ribose aufgetreten ist. Der Chelatfünfring kann damit nur noch über die Sauerstoffatome O1 und O2 ausgebildet werden. In Kombination mit den Tieffeldverschiebungen der Kohlenstoffatome C1, C2, C3 und C5 lässt sich $\text{Si}_2\text{tBu}_4(\beta\text{-D-Araf1,2;3,5H-}_4)$ (**12**) bestimmen. Aufgrund der Ausbildung des Chelatsechsrings über die Sauerstoffatome O3 und O5, die die gleiche Orientierung wie bei D-Ribose aufweisen, und der Kopplungskonstanten $^3J_{1,2}$ mit 5.1 Hz und $^3J_{2,3}$ mit 5.3 Hz ist auch hier von einer *twist*-Konformation (3T_2) auszugehen.

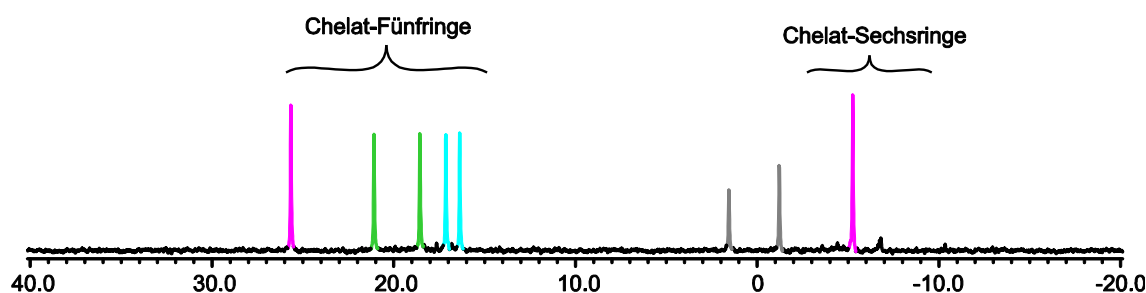


Abbildung 2.13: ^{29}Si -NMR-Spektrum der Reaktionslösung einer Umsetzung von D-Arabinose mit DTBS-triflat im molaren Verhältnis 1:2. Die Signale der einzelnen Produkte sind entsprechend des ^{13}C -NMR-Spektrums hervorgehoben: $\text{Si}_2\text{tBu}_4(\text{D-Ara}\alpha 2,3;4,5\text{H-}_4)$ (**11**) in grün, $\text{Si}_2\text{tBu}_4(\beta\text{-D-Ara}\alpha 1,2;3,5\text{H-}_4)$ (**12**) in pink und $\text{Si}_2\text{tBu}_4(\beta\text{-D-Ara}\alpha 1,2;3,4\text{H-}_4)$ (**13**) in blau. Zu sehen sind die klar getrennten Bereiche für Chelatfünf- und Chelatsechsringe. Grau dargestellt sind Signale, die Hydrolyseprodukten zugeordnet werden können.

Bei der dritten Spezies handelt es sich um eine Pyranose, gebunden von zwei tBu_2Si -Einheiten. Im ^{29}Si -NMR-Spektrum werden zwei Signale im Bereich der Chelatfünfringe dieser Verbindung zugeordnet. Die Signale der Kohlenstoffatome C1 bis C4 erfahren eine Verschiebung ins Tieffeld, wobei C4 um nur 0.9 ppm verschoben ist, C2 hat mit 5.7 ppm den höchsten CIS-Wert. Daraus resultiert die Struktur der Verbindung $\text{Si}_2\text{tBu}_4(\beta\text{-D-Ara}\alpha 1,2;3,4\text{H-}_4)$ (**13**). Mit 4-Methoxyphenylboronsäure konnte die äquivalente Verbindung $(\text{MeOPhB})_2(\beta\text{-D-Ara}\alpha 1,2;3,4\text{H-}_4)$ kristallin erhalten werden.^[12] Diese liegt wie **13** nicht in einer Sesselkonformation vor, sondern als verdrehtes Boot. Diese Konformation unterscheidet sich von einem $^1\text{C}_4$ -Sessel, in welchem ebenfalls die Bindung der beiden tBu_2Si -Einheiten möglich wäre, vor allem durch einen kleineren O–Si–O-Winkel im Chelatfünfring über die Sauerstoffatome O3 und O4. Die Kopplungskonstanten zeigen große Übereinstimmung zwischen der Silicium- und der Borverbindung, beide weichen stark von den für einen $^1\text{C}_4$ - oder $^4\text{C}_1$ -Sessel zu erwartenden Werten ab (Tabelle 2.4). Mit den bei REICHVILSER^[58] angegebenen Faltungsparametern ($\vartheta = 98.3^\circ$, $\varphi = 149.5^\circ$) ergibt sich eine $^2\text{T}_0$ -Konformation für die Phenylboronsäureverbindung, die damit auch für **13** angenommen wird. Obwohl sich die Reaktionslösung augenscheinlich nicht zersetzt und vor allem Produkt **13** für längere Zeit stabil ist, war keine Aufarbeitung möglich. Die Reduktion des Lösungsmittels hat eine rotbraune Verfärbung der Reaktionslösung zur Folge, wobei in den NMR-Spektren keines der Produkte mehr beobachtet werden kann. Auch das Überschieben der Lösung ergab mit keinem der verwendeten Lösungsmittel einen isolierbaren Feststoff. Zusätzlich wurden Umsetzungen mit einer racemischen Mischung von Arabinose unternommen, um die Wahrscheinlichkeit einer Kristallisation durch die Möglichkeit der Ausbildung eines Inversionszentrums im Kristall zu erhöhen, jedoch führte auch keiner dieser Versuche zum Erhalt eines kristallinen Produktes.

Abbildung 2.13 zeigt einen Ausschnitt aus dem ^{29}Si -NMR-Spektrum der Reaktionslösung. Aufgrund der unterschiedlichen Beständigkeit der einzelnen Produkte in Lösung ist es möglich, die Signale zweifelsfrei zuzuordnen. Mithilfe von Signalen in getrennten Bereichen für Chelatfünf- und Chelatsechsringe können besonders mehrfach silylierte Produktspezies häufig identifiziert werden.

Tabelle 2.3: ^{13}C -NMR-Verschiebungen von Produkten der Umsetzungen von D-Arabinose mit DTBS-triflat im Vergleich zu den Edukten in DMF. Die Verschiebungen der Kohlenstoffatome, die aufgrund einer Siliciumbindung ihrer benachbarten Sauerstoffatome einen CIS erfahren, sind fett dargestellt. Alle Angaben in ppm.

	C1	C2	C3	C4	C5
β -D-Araf	97.1	78.6	76.4	84.2	63.8
10	101.2	86.8	77.3	82.1	62.0
CIS	4.1	8.2	0.9	-2.1	-1.8
12	101.6	83.0	83.1	72.4	67.5
CIS	4.5	4.4	6.7	-11.8	3.7
β -D-Arap	93.9	70.8	70.6	68.7	63.4
13	96.3	76.5	75.7	69.6	62.4
CIS	2.5	5.7	5.1	0.9	-1.0

Tabelle 2.4: Experimentell ermittelte und berechnete Kopplungskonstanten für β -D-Arabinopyranose in 1C_4 - bzw. 4C_1 -Konformation im Vergleich zu den experimentell ermittelten Kopplungskonstanten der Produkte mit dem $t\text{Bu}_2\text{Si}$ - und dem MeOPhB-Fragment in verdrehter Bootkonformation.

	$^3J_{1,2}$	$^3J_{2,3}$	$^3J_{3,4}$	$^3J_{4,5a}$	$^3J_{4,5b}$
β -D-Arap (exp.) ^[59] 1C_4	3.6	9.3	3.4	2.5	1.7
β -D-Arap (ber.) ^[48] 1C_4	3.1	9.6	3.2	2.5	0.6
β -D-Arap (ber.) ^[48] 4C_1	1.3	4.3	3.5	4.3	10.1
13	5.3	2.1	7.7	4.5	-
(MeOPhB) ₂ (β -D-Arap1,2;3,4H-4) ^[12]	6.0	2.4	8.6	1.5	8.6

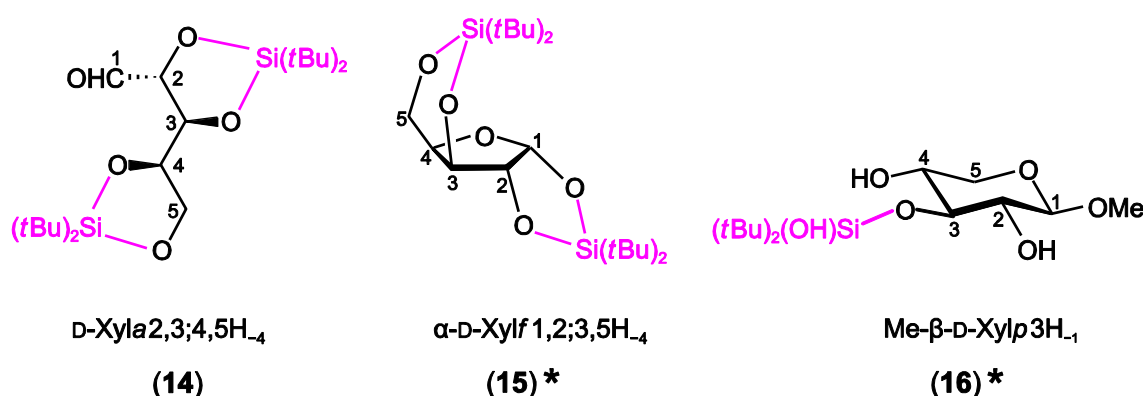


Abbildung 2.14: Die Produkte der Umsetzungen von D-Xylose und Methyl- β -D-xylopyranosid mit DTBS-triflat.

D-Xylose

Eine äquimolare Umsetzung von D-Xylose mit DTBS-triflat ergibt ein ^{13}C -NMR-Spektrum mit einer Vielzahl von Signalen. Diese können sowohl den verschiedenen Isomeren des Eduktes als auch dem Hauptprodukt der Umsetzung im Molverhältnis 1:2 zugeordnet werden, siehe unten.

Die Umsetzung von D-Xylose mit DTBS-triflat im molaren Verhältnis 1:2 zeigt im ^{13}C -NMR-Spektrum der Reaktionslösung eine Haupt- und eine Nebenspezies (Abbildung 2.15). Wie schon bei D-Ribose und D-Arabinose ist das C1-Signal der Nebenspezies bei etwa 200 ppm zu finden, womit auch hier eine offenkettige Struktur vorliegt. Das ^{29}Si -NMR-Spektrum zeigt wiederum zwei Signale im Bereich der Chelatfünfringe für diese Spezies, womit sie als $\text{Si}_2\text{tBu}_4(\text{D-Xyla}2,3;4,5\text{H}_{-4})$ (**14**) identifiziert wird (s. Abbildung 2.14). Wie die anderen bisher besprochenen Aldehydspezies zersetzt sich diese Form innerhalb weniger Tage in Lösung sowie unter Vakuum.

Die Hauptspezies der Umsetzung kristallisiert innerhalb von Tagen bis wenigen Wochen aus der hellgelben Reaktionslösung in Form großer Blöcke. Durch Röntgenstrukturanalyse wird die Verbindung als $\text{Si}_2\text{tBu}_4(\alpha\text{-D-Xylf}1,2;3,5\text{H}_{-4})$ (**15a**) identifiziert. Ein exaktes Lösen des Datensatzes war jedoch aufgrund einer ausgeprägten Fehlordnung trotz wiederholter Messungen und vielfachen Bemühens nicht möglich. Nachdem die Fehlordnung auf eine pseudo-zentrosymmetrische Anordnung zurückführbar schien, wurde eine äquivalente Umsetzung mit einer 1:1-Mischung aus D- und L-Xylose wiederholt, womit die Möglichkeit zur Zentrosymmetrie gewährleistet ist. Farblose Blöcke von $\text{Si}_2\text{tBu}_4(\alpha\text{-rac-Xylf}1,2;3,5\text{H}_{-4})$ (**15b**) erhält man innerhalb weniger Tage aus hellgelber Lösung. **15b** kristallisiert in der zentrosymmetrischen monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit 8 Formeleinheiten in der

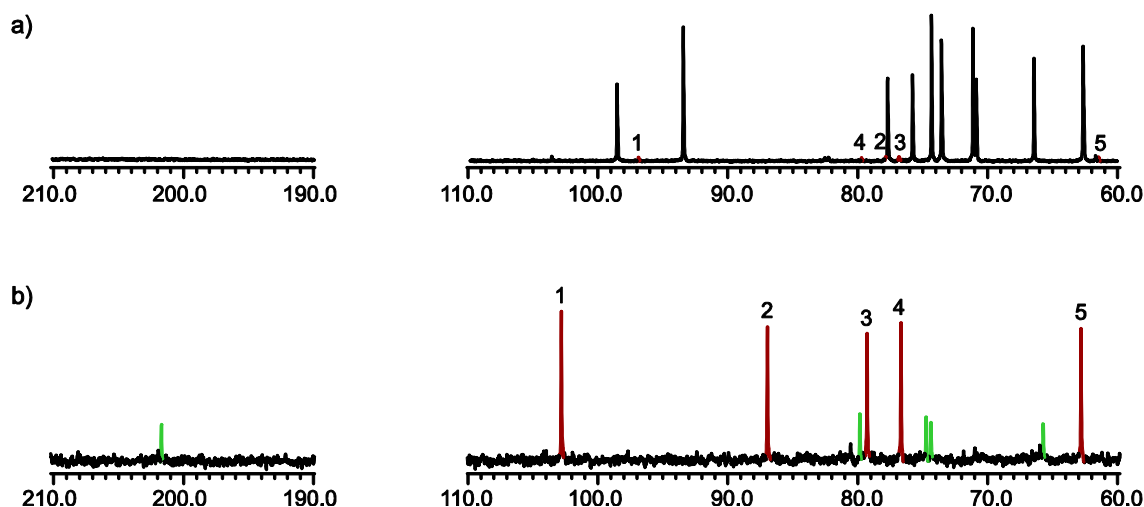


Abbildung 2.15: ^{13}C -NMR-Spektren in DMF. a) D-Xylose: dunkelrot hervorgehoben ist die α -Furanose. b) Reaktionslösung einer Umsetzung von D-Xylose mit DTBS-triflat im Molverhältnis 1:2: dunkelrot hervorgehoben ist $\text{Si}_2\text{tBu}_4(\alpha\text{-D-Xylf1,2;3,5H}_{-4})$ (**15**), $\text{Si}_2\text{tBu}_4(\text{D-Xyla2,3;4,5H}_{-4})$ (**14**) ist grün dargestellt.

Elementarzelle, Abbildung 2.16 zeigt die Molekülstruktur des D-Enantiomers im Kristall. Eine tBu_2Si -Einheit bindet die α -Furanose über die Sauerstoffatome O3 und O5. Die Ausbildung eines Chelatsechsrings über diese beiden Sauerstoffatome einer Furanose wurde bereits mit Adenosin (**4**), D-Ribose (**8**) und D-Arabinose (**12**) beobachtet. Im Fall der Xylose ist die Hydroxygruppe an C3, im Gegensatz zu den eben genannten, aber zur gleichen Seite des Rings orientiert wie die Hydroxymethylgruppe an C4. Das zweite Siliciumatom bindet die Sauerstoffatome O1 und O2 unter Ausbildung eines Chelatfünfrings. Auch mit Xylose konnte eine äquivalente Verbindung mit Phenylboronsäure erhalten werden.^[12] $(\text{PhB})_2(\alpha\text{-rac-Xylf1,2;3,5H}_{-4})$ kristallisiert ebenfalls in der Raumgruppe $P2_1/c$, der Furanosering liegt in einer Briefumschlagkonformation (E_4) vor. Mit Silicium in **15b** kommt es lediglich zu einer leichten Verdrehung der Briefumschlagkonformation zu 4T_3 . Die NMR-Spektren für D- und *rac*-Xylose sind identisch. Im ^{13}C -NMR-Spektrum sind die Signale der Kohlenstoffatome C1, C2, C3 und C5 ins Tieffeld verschoben, wobei C2 mit 9.7 ppm den höchsten CIS-Wert aufweist (s. Tabelle 2.5). C4 ist wie erwartet ins Hochfeld verschoben, die Verschiebung fällt mit -2.4 ppm jedoch erheblich geringer aus als bei den bisher besprochenen Verbindungen $\text{Si}(\text{tBu})_2(\text{Ado3,5H}_{-2})$ (**4**), $\text{Si}(\text{tBu})_2(\beta\text{-D-Ribf3,5H}_{-2})$ (**8**) und $\text{Si}_2\text{tBu}_4(\beta\text{-D-Araf1,2;3,5H}_{-4})$ (**12**). Im ^{29}Si -NMR-Spektrum können **15** zwei Signale zugeordnet werden, erwartungsgemäß eines im Bereich der Chelatfünfringe, das andere im Bereich der Chelatsechsringe.

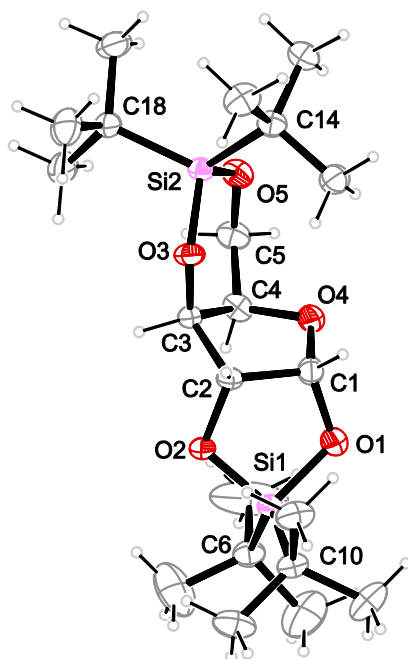


Abbildung 2.16: ORTEP-Darstellung des D-Isomers von $\text{Si}_2\text{fBu}_4(\alpha\text{-rac-Xylf1,2;3,5H-4})$ (**15b**) im Kristall. Dargestellt sind thermische Ellipsoide mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Ausgewählte Bindungslängen in Å und Winkel in Grad: Si1-O1 1.662(2), Si1-O2 1.665(2), Si1-C6 1.881(3), Si1-C10 1.883(3), Si2-O3 1.650(2), Si2-O5 1.648(2), Si2-C14 1.881(3), Si2-C18 1.887(3), O1-Si1-O2 95.74(11), C6-Si1-C10 117.26(14), C1-O1-Si1 112.85(18), C2-O2-Si1 111.61(17), O3-Si2-O5 -106.47(11), C14-Si2-C18 117.94(14), C3-O3-Si2 124.38(17), C5-O5-Si2 124.4(2), O1-C1-C2-O2 -10.5(3).

Zweites, symmetrieunabhängiges D-Isomer: Si1-O1 1.664(2), Si1-O2 1.661(2), Si1-C6 1.893(3), Si1-C10 1.879(3), Si2-O3 1.647(2), Si2-O5 1.647(2), Si2-C14 1.891(3), Si2-C18 1.886(3), O1-Si1-O2 -95.51(11), C6-Si1-C10 -117.29(14), C1-O1-Si1 113.15(18), C2-O2-Si1 111.53(17), O3-Si2-O5 106.68(11), C14-Si2-C18 -117.71(14), C3-O3-Si2 124.38(17), C5-O5-Si2 123.7(2), O1-C1-C2-O2 11.0(3). Faltungsparameter: O4-C1-C2-C3-C4 $Q_2 = 0.346(3)$ Å, $\varphi_2 = 127.6(5)^\circ$, 4T_3 .

Tabelle 2.5: ^{13}C -NMR-Verschiebungen eines Produktes der Umsetzung von D-Xylose mit DTBS-triflat im Vergleich zum Edukt in DMF. Die Verschiebungen der Kohlenstoffatome, die aufgrund einer Siliciumbindung ihrer benachbarten Sauerstoffatome einen CIS erfahren, sind fett dargestellt. Alle Angaben in ppm.

	C1	C2	C3	C4	C5
$\alpha\text{-D-Xylf}$	97.0	77.8	76.7	79.7	61.3
15	103.4	87.5	79.9	77.3	63.4
CIS	6.4	9.7	3.2	-2.4	2.1

Methyl- $\beta\text{-D}$ -xylopyranosid

Nachdem bei den Umsetzungen mit Xylose in keinem Fall Hinweise auf die Ausbildung eines pyranoiden Produktes gefunden werden konnten, wurde Methyl- $\beta\text{-D}$ -xylopyranosid mit DTBS-triflat umgesetzt. Durch die Methylierung der Hydroxygruppe an C1 ist Methyl- $\beta\text{-D}$ -xylopyranosid nicht nur in seiner Konformation fixiert und nicht mehr reduzierend, sondern stellt auch nur noch drei Hydroxygruppen für die Bindung eines Siliciumatoms zur Verfügung.

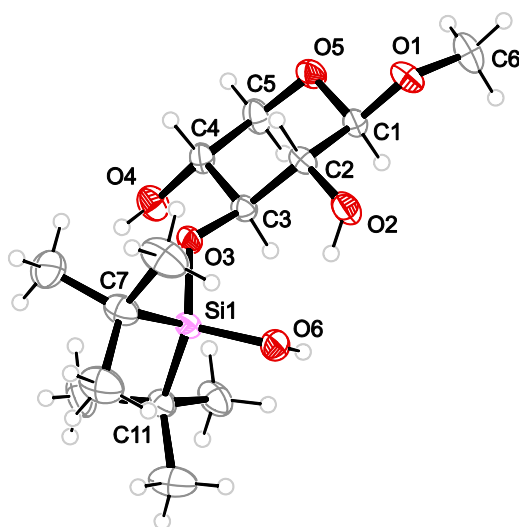


Abbildung 2.17: ORTEP-Darstellung von $\text{Si}(\text{tBu})_2(\text{OH})(\beta\text{-D-Xylp3H}_{-1})$ (**16**) im Kristall. Dargestellt sind thermische Ellipsoide mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Ausgewählte Bindungslängen in Å und Winkel in Grad: Si1-O3 1.652(3), Si1-O6 1.642(3), Si1-C7 1.893(4), Si1-C11 1.887(3), O3-Si1-O6 $-107.69(15)$, C7-Si1-C11 $-116.92(18)$, C3-O3-Si1 $128.7(2)$, O2-C2-C3-O3 $65.5(4)$, O3-C3-C4-O5 $-66.0(4)$. Faltungsparameter: O5-C1-C2-C3-C4-C5 $Q = 0.590(4)$ Å, $\theta = 5.8(4)^\circ$, $\varphi = 65.4^\circ$, 4C_1 .

Da Methyl- β -D-xylopyranosid im Edukt in einer 4C_1 -Sesselkonformation vorliegt, weisen die drei freien Hydroxygruppen, die alle *trans* zueinander stehen, jeweils einen Torsionswinkel von etwa 60° zueinander auf. Die Ausbildung eines Chelatfünfrings mit einem Winkel dieser Größenordnung wurde mit Silicium noch nicht beobachtet. Das ^{13}C -NMR-Spektrum einer Umsetzung im molaren Verhältnis 1:1 zeigt sieben Signale im relevanten Bereich, die im Vergleich mit dem Edukt jedoch alle ins Hochfeld verschoben sind. Eine solche Beobachtung kann im Verlauf der Arbeit bei keiner anderen Verbindung gemacht werden. Die aufgenommenen 2D-NMR-Spektren sind aufgrund sehr schlechter Qualität bei der Ermittlung der Spezies nicht hilfreich. Auszuschließen ist jedoch die Zersetzung des Eduktes, da sowohl das Signal der Methylgruppe zu sehen ist als auch die Verschiebungen des Produktes keinem der mit freier Xylose erhaltenen Produkte entsprechen. Nach vollständigem Entfernen des Lösungsmittels durch eine Kälteedestillation kristallisiert $\text{Si}(\text{tBu})_2(\text{OH})(\beta\text{-D-Xylp3H}_{-1})$ (**16**) innerhalb einer Woche bei 4°C in Form farbloser Plättchen. **16** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1$ mit 2 Formeleinheiten in der Elementarzelle, Abbildung 2.17 zeigt die Molekülstruktur im Kristall. Der Xylosering liegt wie im Edukt in einer 4C_1 -Sesselkonformation vor und ist noch immer methyliert. Die ungewöhnlichen Verschiebungen der Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum ins Hochfeld können demnach auch nicht mit einer drastischen Konformationsänderung erklärt werden. Es wird kein Chelatring mit einer tBu_2Si -Einheit ausgebildet, stattdessen bindet ein Siliciumatom nur über das Sauerstoffatom O3 an den Zucker, die vierte Stelle am Siliciumatom ist durch eine Hydroxygruppe besetzt. Die Verbindung wird durch eine Wasserstoffbrückenbindung zwischen dieser Hydroxygruppe und der am Kohlenstoffatom C2 stabilisiert. Eine solche Verbindung wurde im Verlauf der Arbeit mit keinem reduzierenden Zucker gefunden.

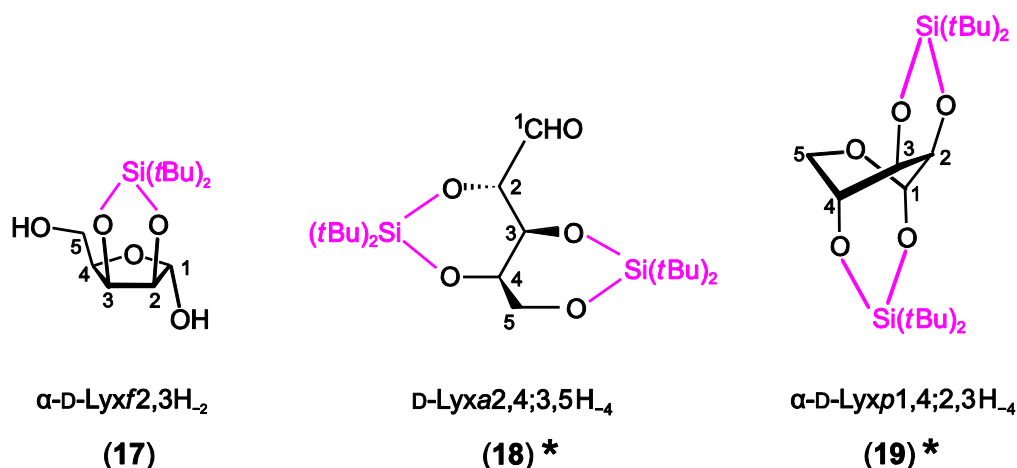


Abbildung 2.18: Die Produkte der Umsetzungen von D-Lyxose mit DTBS-triflat.

D-Lyxose

Da D-Lyxose als einzige Pentose kaum in DMF löslich ist, arbeitet man von Anfang an mit einer Suspension. Eine äquimolare Umsetzung mit DTBS-triflat ergibt ein ^{13}C -NMR-Spektrum mit drei Signalsätzen. Die intensivsten Signale werden dem furanoiden Produkt $\text{Si}t\text{Bu}_2(\alpha\text{-D-Lyxf2,3H}_{-2})$ (**17**) zugeordnet (s. Abbildung 2.18), dessen Konformation aufgrund der schlechten Qualität der NMR-Spektren nicht näher bestimmt werden kann. Der zweite Signalsatz weist für die Kohlenstoffatome C1 bis C4 fast identische Verschiebungen auf, das Signal von C5 ist um lediglich 1 ppm verschoben. Das dritte Produkt kann infolge der geringen Intensität der Signale nicht zugeordnet werden, die Verschiebungen weisen allerdings auf eine Pyranose hin.

Bei der Umsetzung mit DTBS-triflat im molaren Verhältnis 1:2 verfärbt sich die Reaktionslösung innerhalb kurzer Zeit in Richtung eines dunklen Braunrots. Dieser Farbwechsel der Lösung zeigt in allen anderen Fällen die Zersetzung der Edukte an und tritt häufig bei der Aufarbeitung besonders empfindlicher Kohlenhydrate wie Kethexosen auf. Im Fall der D-Lyxose können jedoch bereits nach zwei Stunden große, nadelförmige, farblose Kristalle von $\text{Si}_2t\text{Bu}_4(\text{D-Lyxa2,4;3,5H}_{-4})$ (**18**) aus dieser Lösung gewonnen werden, Abbildung 2.20 zeigt die Molekülstruktur im Kristall. **18** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $P2_12_12_1$ mit 4 Formeleinheiten in der Elementarzelle. Mit D-Lyxose gelingt damit die Kristallisation der Aldehydspezies, deren Bildung mit den anderen Aldopentosen bereits NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden konnte. Auch hier wird das Zuckerrückgrat von zwei $t\text{Bu}_2\text{Si}$ -Einheiten gebunden, wie bei D-Ribose über zwei Chelatsechsringe. Im ^{13}C -NMR-Spektrum der

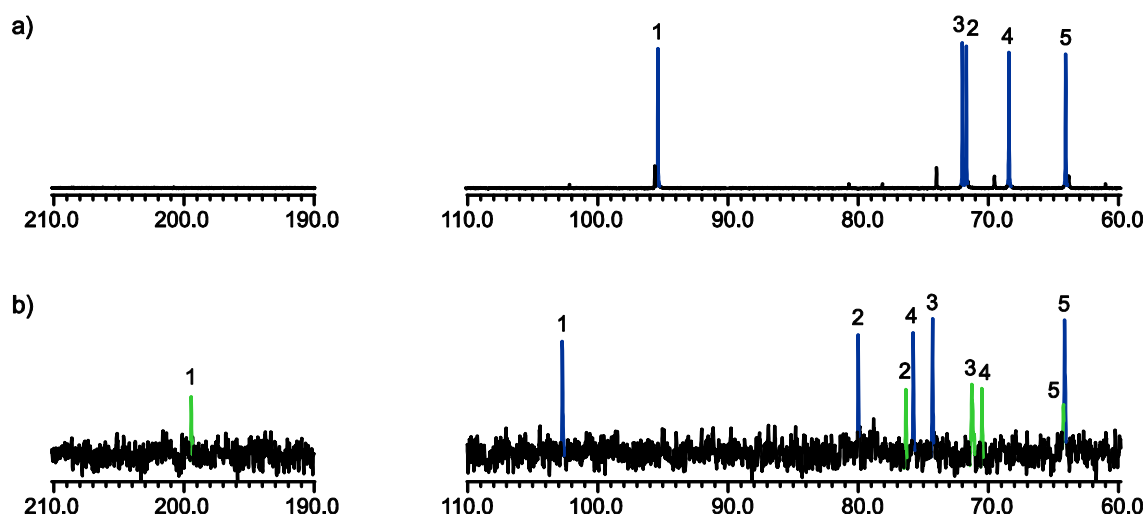


Abbildung 2.19: ^{13}C -NMR-Spektren in DMF. a) D-Lyxose, dunkelblau dargestellt ist die α -D-Lyxopyranose. b) Eine Umsetzung von D-Lyxose mit $t\text{Bu}_2\text{Si}(\text{OTf})_2$ im Molverhältnis 1:2, dunkelblau dargestellt ist $\text{Si}_2t\text{Bu}_4(\alpha\text{-D-Lyxp1,4;2,3H}_4)$ (**19**). Die offenkettige Spezies $\text{Si}_2t\text{Bu}_4(\text{D-Lyxa2,4;3,5H}_4)$ (**18**) ist grün hervorgehoben.

Reaktionslösung ist die kristallisierte Spezies **18** nur die Minderspezies (s. Abbildung 2.19), über die Verschiebungen können auch hier aufgrund fehlender Referenzwerte keine CIS-Werte bestimmt werden. Im ^{29}Si -NMR-Spektrum können zwei Signale im Chelatsechsringsbereich **18** zugeordnet werden.

Die Hauptspezies lässt sich über 2D-NMR-Spektroskopie und das ^{29}Si -NMR-Spektrum, das jeweils ein Signal im Bereich der Chelatfünfringe und der Chelatsechs- oder Siebenringe zeigt, als $\text{Si}_2t\text{Bu}_4(\alpha\text{-D-Lyxp1,4;2,3H}_4)$ (**19**) identifizieren. Im ^{13}C -NMR-Spektrum werden CIS-Werte zwischen 2.2 und 8.2 ppm für die Kohlenstoffatome C1 bis C4 detektiert (Tabelle 2.6). **19** wird nach Ablauf eines Jahres nach wiederholtem Abfiltrieren von **18**, Abdestillation des DMF und Wiederaufnahme in *n*-Pentan in Form sehr dünner farbloser Stäbchen kristallin erhalten. **19** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1$ mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle, Abbildung 2.21 zeigt die ORTEP-Darstellung eines Moleküls. Wie bereits bei der einzigen anderen Verbindung, die mit einer Aldopentose als pyranoides Produkt vorliegt, $\text{Si}_2t\text{Bu}_4(\beta\text{-D-Arap1,2;3,4H}_4)$ (**13**), ist auch hier die Konformation weder ein $^1\text{C}_4$ - noch ein $^4\text{C}_1$ -Sessel, sondern ein Boot. Unter Beachtung der Faltungsparameter mit einem Winkel ϑ von etwa 95° und φ von 66° (bzw. 59°) ergibt sich eine kaum verzerrte $B_{1,4}$ -Konformation. Die Ausbildung eines Chelatsiebenrings über die Sauerstoffatome O1 und O4 wäre in einer Sesselkonformation unmöglich. Obwohl lange angenommen wurde, dass vierfach koordiniertes Silicium besonders stabile Verbindungen unter Ausbildung von Chelatsechsringen eingeht^[35] und besonders Chelatsiebenringe schwer zu realisieren sind, tritt mit **19**

schon die zweite Verbindung im Kapitel der Aldopentosen auf, bei welcher zwei $t\text{Bu}_2\text{Si}$ -Einheiten über einen Chelatfünf- und einen Chelatsiebenring an den Zucker gebunden sind.

Tabelle 2.6: ^{13}C -NMR-Verschiebungen von Produkten der Umsetzungen von D-Lyxose mit DTBS-triflat im Vergleich zu den Edukten in DMF. Die Verschiebungen der Kohlenstoffatome, die aufgrund einer Siliciumbindung ihrer benachbarten Sauerstoffatome einen CIS erfahren, sind fett dargestellt. Alle Angaben in ppm.

	C1	C2	C3	C4	C5
$\alpha\text{-D-Lyx}^{\text{f}}$	102.2	78.1	71.6	80.7	61.0
17	102.7	85.7	78.9	81.0	61.2
CIS	0.5	7.6	7.3	0.3	0.2
$\alpha\text{-D-Lyx}^{\text{p}}$	95.4	71.7	72.0	68.4	64.1
19	102.6	79.9	74.2	75.7	64.0
CIS	7.2	8.2	2.2	7.3	-0.1

*Die Eduktwerte stammen aus einer Messung in $\text{DMSO-}d_6$, da die Löslichkeit in DMF zu schlecht ist.

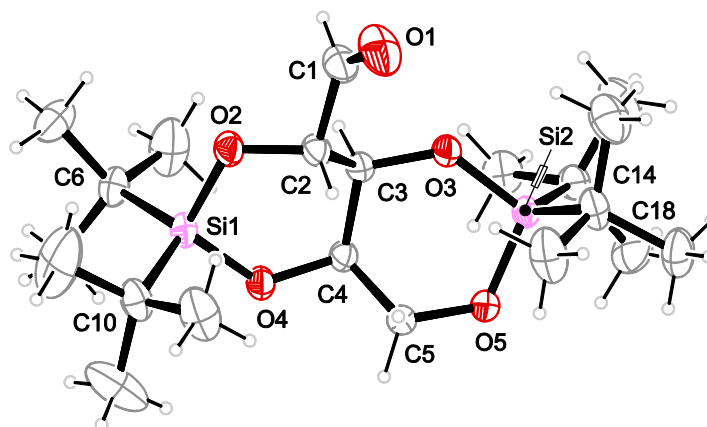


Abbildung 2.20: ORTEP-Darstellung von $\text{Si}_2t\text{Bu}_4(\text{D-Lyxa}_{2,4;3,5}\text{H-}_4)$ (**18**) im Kristall. Dargestellt sind thermische Ellipsoide mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 40 %. Ausgewählte Bindungslängen in Å und Winkel in Grad: Si1-O2 1.6616(13), Si1-O4 1.6408(12), Si1-C6 1.880(2), Si1-C10 1.883(2), Si2-O3 1.6403(12), Si2-O5 1.6568(14), Si2-C14 1.8782(19), Si2-C18 1.888(2), C1-O1 1.194(3), O2-Si1-O4 -105.03(7), C6-Si1-C10 118.22(9), C2-O2-Si1 118.63(10), C4-O4-Si1 128.44(11), O3-Si2-O5 105.21(6), C14-Si2-C18 117.76(9), C3-O3-Si2 128.21(10), C5-O5-Si2 118.82(11), C2-C3-C4-C5 -83.64(18).

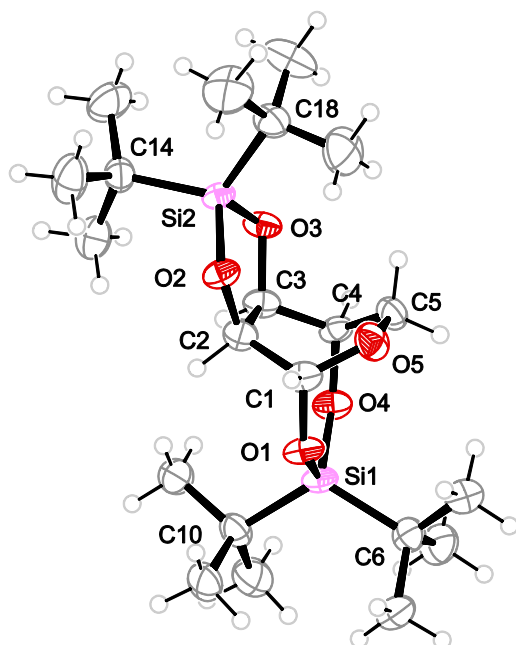


Abbildung 2.21: ORTEP-Darstellung von $\text{Si}_2\text{fBu}_4(\alpha\text{-D-Lyx}p1,4;2,3\text{H-4})$ (**19**) im Kristall. Dargestellt sind thermische Ellipsoide mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Dargestellt ist eines der beiden Moleküle der asymmetrischen Einheit. Ausgewählte Bindungslängen in Å und Winkel in Grad: Si1-O1 1.649(4), Si1-O4 1.654(4), Si1-C6 1.907(8), Si1-C10 1.897(7), Si2-O2 1.652(4), Si2-O3 1.649(4), Si2-C14 1.895(7), Si2-C18 1.884(8), O1-Si1-O4 106.2(2), C6-Si1-C10 -115.8(3), C1-O1-Si1 128.2(4), C4-O4-Si1 129.2(4), O2-Si2-O3 -97.6(2), C14-Si2-C18 -116.6(4), C2-O2-Si2 111.1(3), C3-O3-Si2 111.0(3), O2-C2-C3-O3 6.1(7). Faltungsparameter: O5-C1-C2-C3-C4-C5 $Q = 0.650(6)$ Å, $\theta = 93.6(5)^\circ$, $\varphi = 66.1(5)^\circ$.

Zweites, symmetrieunabhängiges Molekül: Si1-O1 1.635(4), Si1-O4 1.661(4), Si1-C6 1.872(7), Si1-C10 1.885(8), Si2-O2 1.662(4), Si2-O3 1.650(4), Si2-C14

1.877(7), Si2-C18 1.876(7), O1-Si1-O4 107.1(2), C6-Si1-C10 115.5(3), C1-O1-Si1 126.8(3), C4-O4-Si1 128.5(4), O2-Si2-O3 -96.67(19), C14-Si2-C18 -117.2(3), C2-O2-Si2 110.6(3), C3-O3-Si2 110.9(3), O2-C2-C3-O3 -1.7(6). Faltungsparameter: O5-C1-C2-C3-C4-C5 $Q = 0.676(7)$ Å, $\theta = 95.0(6)^\circ$, $\varphi = 59.4(6)^\circ$, $B_{1,4}$.

2.2.3 Aldohehexosen

Nach den vier Aldopentosen sollen im Folgenden die Ergebnisse mit den Aldohehexosen besprochen werden. Durch die Verlängerung der Kette um eine weitere CHOH-Einheit kommt ein viertes Stereozentrum hinzu, wodurch von den Aldohehexosen bereits acht isomere Kohlenhydrate existieren. Auch diese werden in der Reihenfolge, in der sie im Aldosen-Stammbaum auftreten, behandelt. Nicht umgesetzt wurden dabei D-Altrose, D-Idose und D-Talose. Sie sind extrem teuer, wobei D-Altrose und D-Idose zu den nicht natürlich vorkommenden Zuckern gehören, weshalb auf ihre Anschaffung verzichtet wurde. D-Talose kommt in der Natur in sehr geringem Ausmaß in Hygromycinen (Antibiotika) vor.^[60] Die weitaus größte Bedeutung unter den Aldohehexosen kommt der D-Glucose zu, da sie von allen Lebewesen als Energielieferant und Kohlenstoffquelle verstoffwechselt werden kann. Pflanzen können sie mittels Photosynthese aus CO₂ herstellen. D-Glucose tritt meist in Form ihrer Polymere wie Stärke oder Cellulose auf, die durch Enzyme erst in das Monosaccharid gespalten werden.^[53] D-Mannose ist Bestandteil pflanzlicher Polysaccharide und kommt im tierischen Organismus in Membranen vor.^[61] Für viele Hautflügler wie Bienen, Wespen und Hummeln ist sie stark toxisch.^[62] D-Galactose ist Teil von Polysacchariden wie Raffinose oder Lactose und damit wichtige Energiequelle in der Muttermilch vieler Säugetiere.

D-Allose

D-Allose lässt sich durch Erweiterung um eine CHOH-Einheit von D-Ribose ableiten. Bei beiden zeigen beim offenkettigen Zucker in der FISCHER-Projektion alle Hydroxygruppen nach rechts. Die (möglichen) Produkte der verschiedenen Umsetzungen zeigt Abbildung 2.22 auf der nächsten Seite.

Wird D-Allose mit DTBS-triflat äquimolar in DMF umgesetzt, erhält man ein ¹³C-NMR-Spektrum, das eine Haupt- und eine Nebenspezies zeigt (s. Abbildung 2.23 b). Die Hauptspezies lässt sich als β-Pyranose identifizieren, die Signale der Kohlenstoffatome C4 und C6 erfahren eine Tieffeldverschiebung von 7.0 und 3.9 ppm, gleichzeitig ist das Signal des Kohlenstoffatoms C5 um fast -8 ppm verschoben (s. Tabelle 2.7 auf Seite 40). Kommt es bei den Pentosen wiederholt zur Ausbildung eines Chelatsechsrings über das Sauerstoffatom O3 und die Hydroxymethylgruppe einer Furanose, wird nun die entsprechende Verbindung über das Sauerstoffatom O4 und die Hydroxymethylgruppe einer Pyranose gebildet. Im ²⁹Si-NMR-

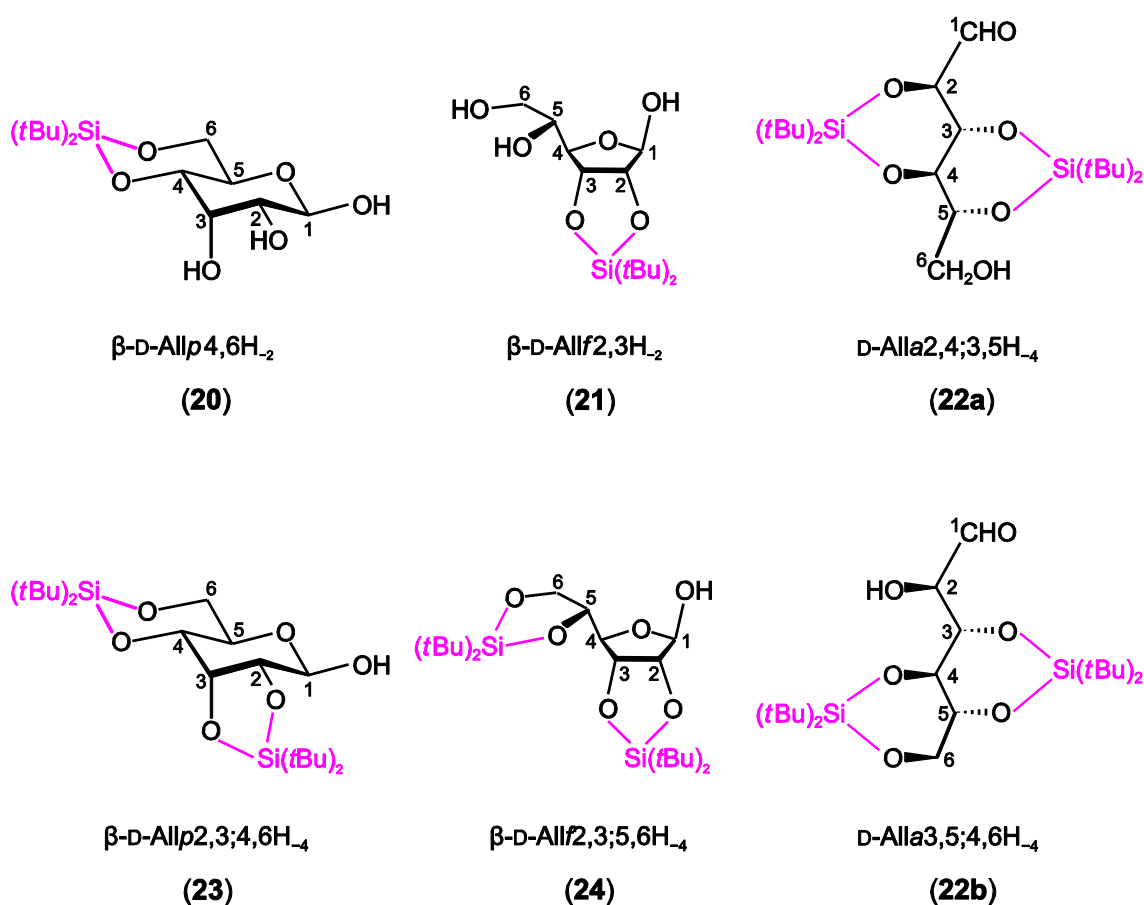


Abbildung 2.22: Die (möglichen) Produkte der Umsetzungen von D-Allose mit DTBS-triflat.

Spektrum tritt wiederum ein Signal bei -8.3 ppm im Bereich der Chelatsechsringe auf, womit Verbindung **20** als $\text{Si}(\text{tBu})_2(\beta\text{-D-Allo4,6H}_2)$ identifiziert wird. Obwohl aus dem ^1H -NMR-Spektrum nur wenige Kopplungskonstanten ermittelt werden können, wird die Konformation als $^4\text{C}_1$ -Sessel bestimmt: Angesichts der Ausbildung des Chelatsechsrings über die Sauerstoffatome O4 und O6 ist eine $^1\text{C}_4$ -Konformation ausgeschlossen. In dieser stünde die Hydroxygruppe an C4 axial und wäre für ein an O6 gebundenes Siliciumatom nicht erreichbar. Die Ausbildung einer Bootkonformation wird bei der auftretenden $^3J_{1,2}$ -Kopplung von 8.0 Hz ebenfalls ausgeschlossen.

Bei der Nebenspezies handelt es sich um ein furanoides Produkt, für das ein Signal im Bereich der Chelatfünfringe im ^{29}Si -NMR-Spektrum detektiert wird. Anhand von CIS-Werten wird die Verbindung als $\text{Si}(\text{tBu})_2(\beta\text{-D-Allo2,3H}_2)$ (**21**) identifiziert. Die Signale der Kohlenstoffatome C2 und C3 sind um 8.3 bzw. 5.9 ppm tieffeldverschoben, auch C4 weist mit fast 4 ppm einen verhältnismäßig hohen CIS-Wert auf. Ein solcher Wert konnte bei der

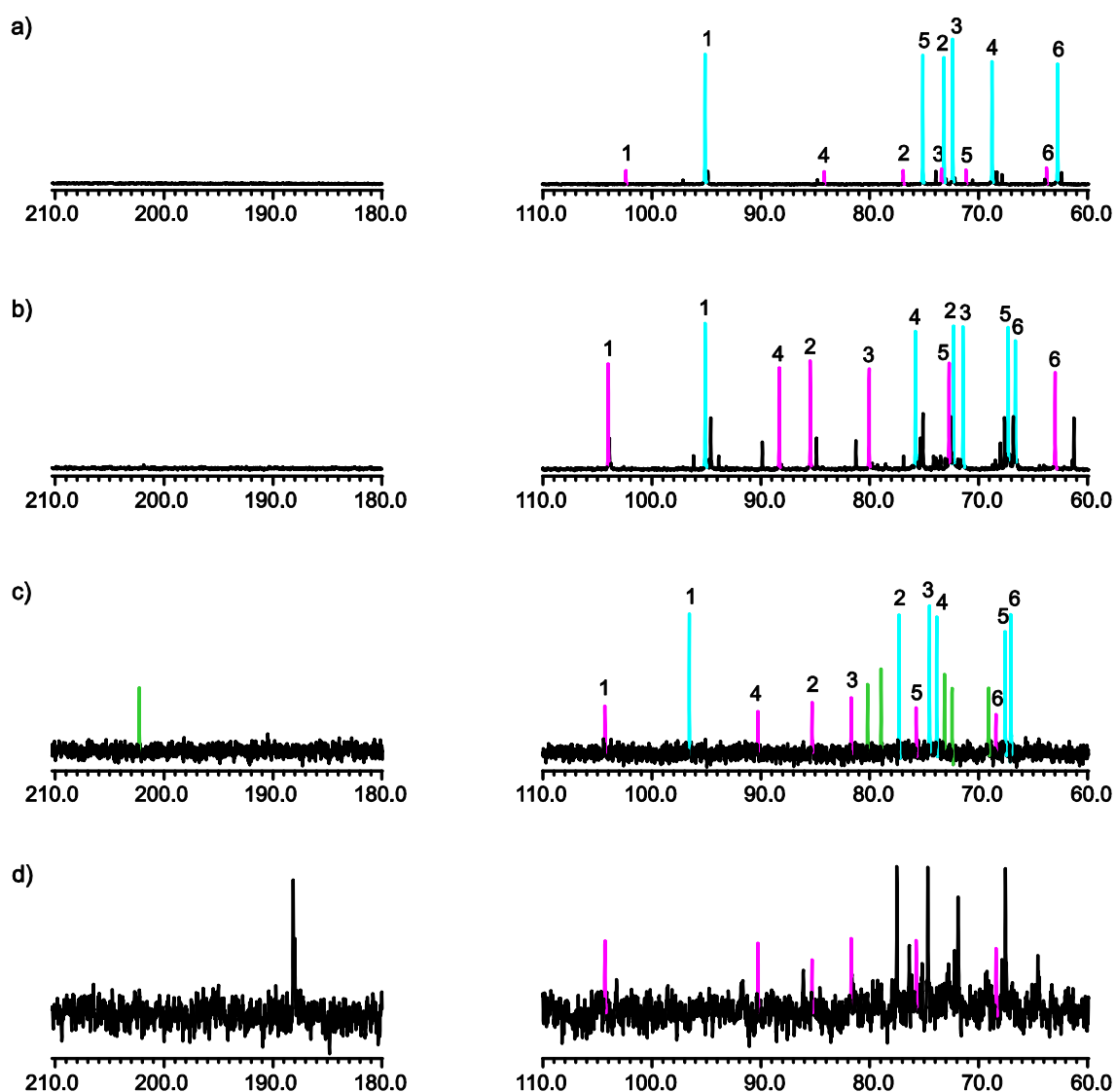


Abbildung 2.23: ^{13}C -NMR-Spektren in DMF. a) D-Allose, pink dargestellt ist die β -D-Allofuranose, blau die β -D-Allopyranose. b) Eine äquimolare Umsetzung von D-Allose mit $t\text{Bu}_2\text{Si}(\text{OTf})_2$, pink dargestellt ist $\text{Si}(t\text{Bu})_2(\beta\text{-D-Allof2,3H-2})$ (**21**), blau $\text{Si}(t\text{Bu})_2(\beta\text{-D-Allop4,6H-2})$ (**20**). c) Eine Umsetzung von D-Allose mit $t\text{Bu}_2\text{Si}(\text{OTf})_2$ im Molverhältnis 1:2, pink dargestellt ist $\text{Si}_2(t\text{Bu})_4(\beta\text{-D-Allof2,3;5,6H-4})$ (**24**), blau $\text{Si}_2(t\text{Bu})_4(\beta\text{-D-Allop2,3;4,6H-4})$ (**23**). Die offenkettige Spezies, $\text{Si}_2(t\text{Bu})_4(\text{D-Alloa2,4;3,5H-4})$ (**22a**) oder $\text{Si}_2(t\text{Bu})_4(\text{D-Alloa3,5;4,6H-4})$ (**22b**) ist grün hervorgehoben. d) Reaktionslösung der 1:2-Umsetzung nach drei Wochen. Neben Carbonsäure-Signalen ist nur noch Verbindung **24** zu erkennen.

entsprechenden Verbindung mit D-Ribose, $\text{Si}(t\text{Bu})_2(\beta\text{-D-Ribf2,3H-2})$ (**6**), jedoch ebenfalls beobachtet werden, siehe Kapitel 2.2.2 auf Seite 20. Aufgrund der geringen Intensität und zahlreicher Signalüberlagerungen im ^1H -NMR-Spektrum können die Kopplungskonstanten und damit die Konformation des furanoiden Rings nicht bestimmt werden.

Die Umsetzung von D-Allose mit DTBS-triflat im molaren Verhältnis 1:2 bei 0 °C resultiert in einer klaren, hellgelben Reaktionslösung. Die Aufnahme eines ^{13}C -NMR-Spektrums der Reaktionslösung nach drei Stunden Reaktionszeit zeigt drei Signalsätze. Wie bereits bei allen vier Aldopentosen, ist auch für D-Allose das C1-Signal einer Spezies bei etwa 200 ppm zu finden, was das Vorhandensein einer offenkettigen Aldehydspezies anzeigt. Innerhalb der Aldohexosen ist D-Allose das einzige Beispiel für die Ausbildung einer solchen Verbindung. Im ^{29}Si -NMR-Spektrum können zwei Signale im Bereich der Chelatsechsringe dieser Verbindung zugeordnet werden. Anders als bei den Aldopentosen kann damit aber noch nicht mit Sicherheit auf das vorliegende Produkt geschlossen werden. Da auch hier wegen fehlender Referenzwerte keine CIS-Werte ermittelbar sind, kann zwischen den beiden möglichen Produkten $\text{Si}_2\text{tBu}_4(\text{D-All}\alpha 2,4;3,5\text{H}_{-4})$ (**22a**) und $\text{Si}_2\text{tBu}_4(\text{D-All}\alpha 3,5;4,6\text{H}_{-4})$ (**22b**) nicht entschieden werden. Auch ein Vergleich mit den ^{13}C -NMR-Verschiebungen von $\text{Si}_2\text{tBu}_4(\text{D-Rib}\alpha 2,3;4,5\text{H}_{-4})$ (**9**) hilft hier nicht weiter, da im Fall der D-Allose aufgrund der geringen Intensität und Signalüberlagerungen im ^1H -NMR-Spektrum die Signale den einzelnen Kohlenstoffatomen nicht zugeordnet werden können.

Bei der zweiten Nebenspezies handelt es sich um eine Pyranose. Über 2D- und ^{29}Si -NMR-Spektroskopie wird diese als $\text{Si}_2\text{tBu}_4(\beta\text{-D-All}\rho 2,3;4,6\text{H}_{-4})$ (**23**) identifiziert. In dieser Verbindung bleibt die acideste Hydroxygruppe ungebunden, die beiden tBu_2Si -Einheiten binden über die *cis*-ständigen Sauerstoffatome O2 und O3, sowie über O4 und O6, was bereits beim Hauptprodukt der äquimolaren Umsetzung beobachtet werden konnte. Die Verschiebungen der Kohlenstoffatome C4, C5 und C6 entsprechen in etwa denen des 1:1-Produktes **20**. Zusätzlich sind die Signale der Kohlenstoffatome C2 und C3 um 4.1 und 2.1 ppm ins Tieffeld verschoben. Bei **21** wird infolge der Kopplungskonstanten weder von einer $^1\text{C}_4$ - noch von einer $^4\text{C}_1$ -Sesselkonformation ausgegangen. Die $^4\text{C}_1$ -Konformation ist wie bei **20** wegen der Ausbildung des Chelatsechsrings über die Sauerstoffatome O4 und O6 ausgeschlossen, die $^3J_{4,5}$ -Kopplung bestätigt das mit einem Wert von 9.3 Hz, der einen Diederwinkel nahe 180° anzeigt. Die Kopplungskonstante $^3J_{1,2}$ weist mit einem Wert von nur 4.5 Hz auf einen Diederwinkel von etwa 45 ° zwischen H1 und H2 hin, was dem Vorliegen der erwarteten $^4\text{C}_1$ -Sesselkonformation ebenfalls widerspricht. Aufgrund der axialen Stellung beider Wasserstoffatome in einer $^4\text{C}_1$ -Konformation müsste die Kopplungskonstante einen hohen Wert haben, wie etwa die 8.0 Hz bei der monosilylierten Verbindung **20**. Da sowohl die Kopplung zwischen H2 und H3 mit 6.6 Hz als auch die zwischen H3 und H4 mit 1.1 Hz kaum von den erwarteten Werten eines $^4\text{C}_1$ -Sessels abweicht, ergibt sich eine Briefumschlagkonformation, die sich von diesem ableitet: ^4E .

Beim Hauptprodukt der Umsetzung im Molverhältnis 1:2 handelt es sich um eine Furanose, auch diese wird von zwei tBu_2Si -Einheiten gebunden, wobei die acideste Hydroxygruppe an C1 erhalten bleibt. Im ^{29}Si -NMR-Spektrum werden zwei Signale im Bereich der Chelatfünfringe

dieser Verbindung zugeordnet, womit sie als $\text{Si}_2\text{tBu}_4(\beta\text{-D-Allf}_{2,3;5,6\text{H}_{-4}})$ (**24**) identifiziert wird. Das heißt, auch **24** entspricht einem Produkt der äquimolaren Umsetzung nach Hinzufügen einer weiteren DTBS-Einheit. Die CIS-Werte für C2 und C3 liegen im erwarteten Bereich, C4, C5 und C6 sind alle ins Tieffeld verschoben, wobei C4 mit 5.9 ppm eine ungewöhnlich starke Verschiebung erfährt. Da zwischen H1 und H2 keine Kopplung messbar ist, H3 und H4 bei einer Kopplungskonstante von 1.1 Hz einen Diederwinkel nahe 90° einnehmen müssen, während die Wasserstoffatome des Chelatfünfrings H2 und H3 leicht voneinander weggedreht sein müssen, da ihre ^3J -Kopplung nur 6.6 Hz beträgt, ergibt sich eine E_3 -Konformation für den furanoiden Ring. **24** ist das einzige Produkt dieser Umsetzung, das auch nach Wochen noch in der Reaktionslösung nachgewiesen werden kann, während **22** und **23** zu Zuckersäuren oxidiert werden (Abbildung 2.23 d). Dennoch konnte auch **24** nicht als Feststoff isoliert werden.

Tabelle 2.7: ^{13}C -NMR-Verschiebungen von Produkten der Umsetzungen von D-Allose mit DTBS-triflat im Vergleich zu den Edukten in DMF. Die Verschiebungen der Kohlenstoffatome, die aufgrund einer Siliciumbindung ihrer benachbarten Sauerstoffatome einen CIS erfahren, sind fett dargestellt. Alle Angaben in ppm.

	C1	C2	C3	C4	C5	C6
$\beta\text{-D-Allp}$	95.1	73.2	72.4	68.8	75.1	62.7
20	95.1	72.3	71.4	75.8	67.3	66.6
CIS	0	-0.9	-1.0	7.0	-7.8	3.9
23	96.6	77.3	74.5	73.8	67.6	67.0
CIS	1.5	4.1	2.1	5.0	-7.5	4.3
$\beta\text{-D-Allf}$	102.6	77.2	74.2	84.4	71.4	64.0
21	104.0	85.5	80.1	88.3	72.7	63.0
CIS	1.4	8.3	5.9	3.9	1.3	1.0
24	104.3	85.3	81.7	90.3	75.7	68.4
CIS	1.7	8.1	7.5	5.9	4.3	4.4

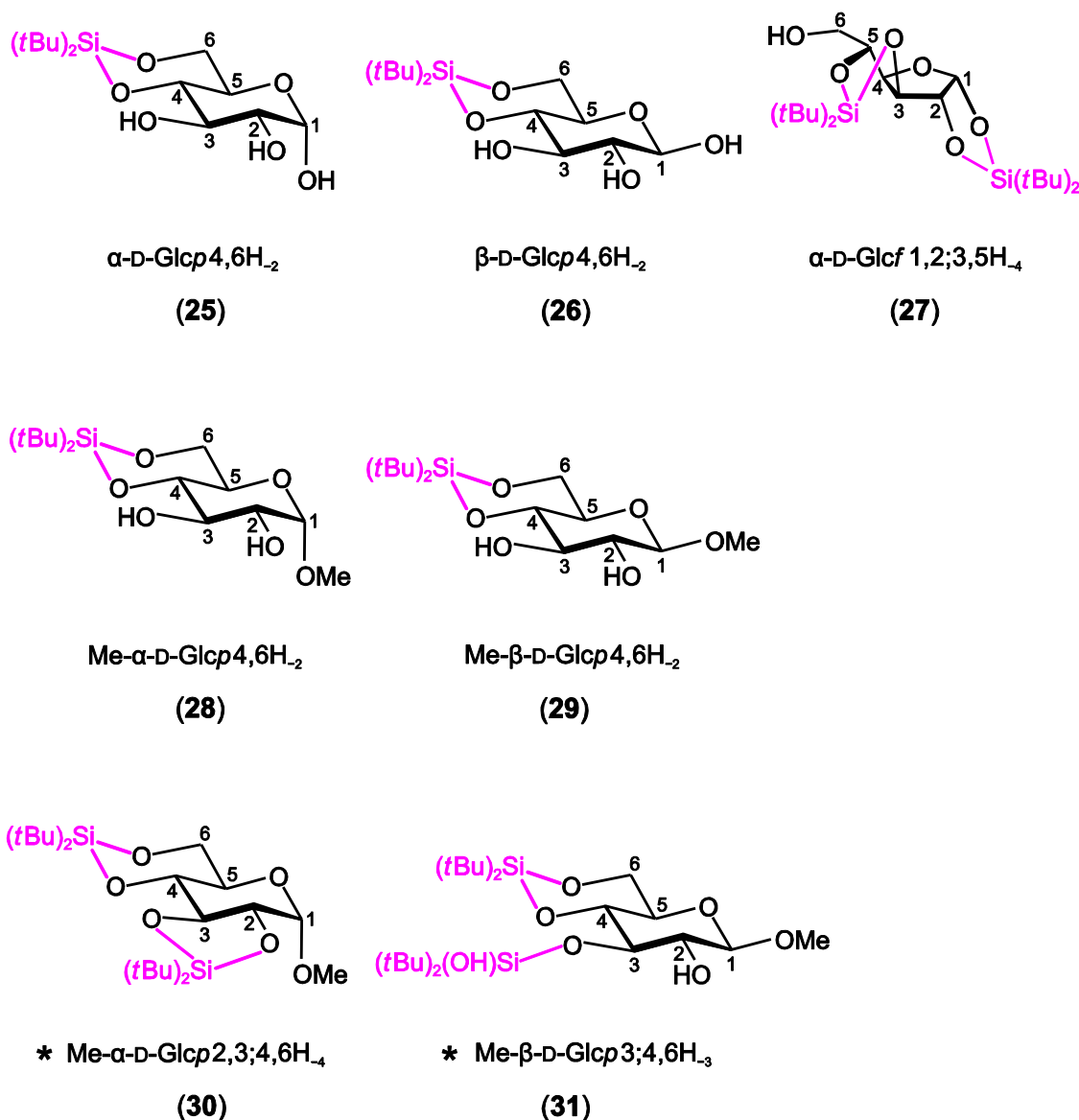


Abbildung 2.24: Die Produkte der Umsetzungen von D-Glucose, Methyl- α -D-glucopyranosid und Methyl- β -D-glucopyranosid mit DTBS-triflat.

D-Glucose

Wird D-Glucose mit DTBS-triflat im Molverhältnis 1:1 in DMF umgesetzt, erhält man eine klare, hellgelbe Lösung. Das ^{13}C -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigt zwei Produktspezies, die zu etwa gleichen Teilen vorliegen (Abbildung 2.25 b). Im ^{29}Si -NMR-Spektrum sind zwei Signale direkt nebeneinander bei fast -8 ppm im Bereich der Chelatsechsringe zu erkennen.

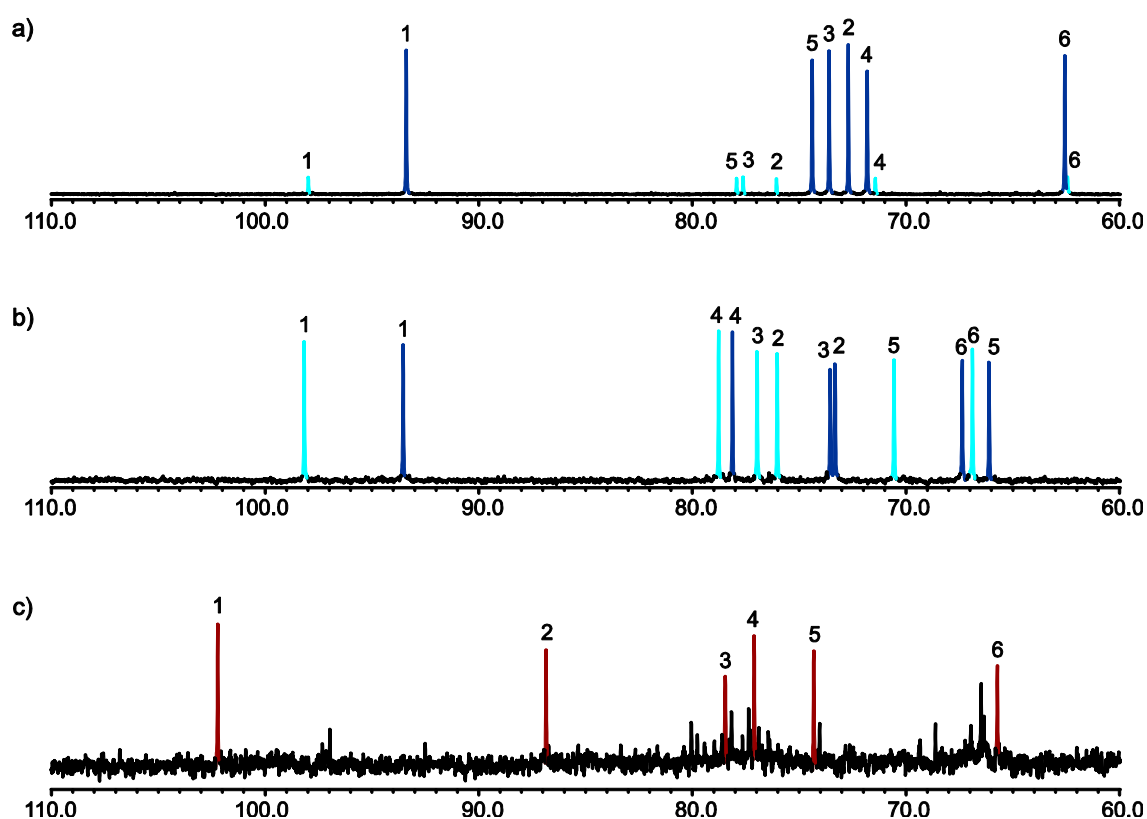


Abbildung 2.25: ^{13}C -NMR-Spektren in DMF. a) D-Glucose, hellblau dargestellt ist die β -D-Glucopyranose, dunkelblau die α -D-Glucopyranose. b) Eine äquimolare Umsetzung von D-Glucose mit $t\text{Bu}_2\text{Si}(\text{OTf})_2$, hellblau dargestellt ist $\text{Si}t\text{Bu}_2(\beta\text{-D-Glcp4,6H}_2)$ (**26**), dunkelblau $\text{Si}t\text{Bu}_2(\alpha\text{-D-Glcp4,6H}_2)$ (**25**). c) Eine Umsetzung von D-Ribose mit $t\text{Bu}_2\text{Si}(\text{OTf})_2$ im Molverhältnis 1:2, dunkelrot dargestellt ist $\text{Si}_2t\text{Bu}_4(\alpha\text{-D-Glcf1,2;3,5H}_4)$ (**27**).

Diese Werte in Kombination mit den positiven CIS-Werten für die Kohlenstoffatome C4 und C6, sowie einer negativen Verschiebung für C5 bei beiden Spezies, identifizieren die Verbindungen als $\text{Si}t\text{Bu}_2(\alpha\text{-D-Glcp4,6H}_2)$ (**25**) und $\text{Si}t\text{Bu}_2(\beta\text{-D-Glcp4,6H}_2)$ (**26**) (s. Abbildung 2.24). In beiden Fällen liegt die Pyranose in einer spannungsfreien $^4\text{C}_1$ -Sesselkonformation vor, die $t\text{Bu}_2\text{Si}$ -Einheiten binden über die Sauerstoffatome O4 und O6, wodurch sich ein weiterer stabiler Sechsring ausbildet. Wie bei D-Allose steht die Hydroxygruppe an C4 in der $^1\text{C}_4$ -Konformation axial, wodurch die Ausbildung eines Chelatsechsrings über die Sauerstoffatome O4 und O6 unmöglich wird. Obwohl für **25** und **26** aufgrund von Signalüberlagerungen im ^1H -NMR-Spektrum nur wenige Kopplungskonstanten bestimmt werden können, wird eine $^3J_{2,3}$ -Kopplung von 9.1 Hz für beide Spezies ermittelt. Diese bestätigt die $^4\text{C}_1$ -Konformation. Trotz vielfältiger Versuche gelang es nicht eine der beiden Verbindungen zu isolieren.

Bei einer Umsetzung von D-Glucose mit DTBS-triflat im Molverhältnis 1:2 erhält man ein ^{13}C -NMR-Spektrum mit deutlich schlechterem Signal-zu-Rausch-Verhältnis, in welchem jedoch

eine Hauptspezies erkannt werden kann (Abbildung 2.25 c). Da auch diese Verbindung nicht kristallin erhalten wurde, erfolgte die Aufklärung der Struktur mithilfe von 2D-NMR-Spektroskopie. Da bei einer Zuordnung als α - oder β -Pyranose mehrfach CIS-Werte weit über 10 ppm erhalten würden, muss es sich bei dem Produkt um eine Furanose handeln. Weil für D-Glucose keine Eduktwerte für die Furanosen zur Verfügung stehen, gibt es zunächst einige Möglichkeiten, welche Struktur die Verbindung haben könnte. Im ^{29}Si -NMR-Spektrum ist jeweils ein Signal im Bereich der Chelatfünf- und der Chelatsechsringe zu erkennen. Bei einer Umsetzung von Borsäure mit D-Glucose im Molverhältnis 2:1 konnte $[\text{B}(\text{OH})]_2(\alpha\text{-D-Glcf1,2;3,5H}_{-4})$ als Hauptprodukt erhalten werden.^[58] Obwohl das Auftreten eines Chelatsechsrings über die Sauerstoffatome O3 und O5 bei keiner anderen Aldohexose mit Silicium beobachtet wird, ist die Lage des Kohlenstoffatoms C4, das mit 76.8 ppm

Tabelle 2.8: ^{13}C -NMR-Verschiebungen von Produkten der Umsetzungen von D-Glucose, Methyl- α -D-glucopyranosid und Methyl- β -D-glucopyranosid mit DTBS-triflat im Vergleich zu den Edukten in DMF. Die Verschiebungen der Kohlenstoffatome, die aufgrund einer Siliciumbindung ihrer benachbarten Sauerstoffatome einen CIS erfahren, sind fett dargestellt. Alle Angaben in ppm.

	C1	C2	C3	C4	C5	C6
$\alpha\text{-D-Glcp}$	93.4	73.6	74.4	71.8	72.7	62.6
25	93.6	73.3	73.6	78.2	66.2	67.4
CIS	0.2	-0.3	-0.8	6.4	-6.5	4.8
$\beta\text{-D-Glcp}$	98.0	76.1	77.6	71.4	77.9	62.4
26	98.2	76.1	77.0	78.8	70.6	66.9
CIS	0.2	0	-0.6	7.4	-7.3	4.5
Me- $\alpha\text{-D-Glcp}$	100.9	73.4	74.8	71.7	73.5	62.5
28	100.7	72.6	73.6	78.3	66.3	66.9
CIS	-0.2	-0.8	-1.2	6.6	-7.2	4.4
30	100.1	76.8	76.7	78.4	69.3	67.0
CIS	-0.6	3.4	1.9	6.7	-4.2	4.5
Me- $\beta\text{-D-Glcp}$	105.1	74.8	77.9	71.5	78.1	62.6
29	104.6	74.2	76.7	77.7	70.2	66.5
CIS	-0.5	-0.6	-1.2	6.2	-7.9	3.9
31	104.6	75.3	78.9	78.5	70.4	67.2
CIS	-0.5	0.5	1.0	7.0	-7.7	4.6

ungewöhnlich weit im Hochfeld liegt, ein starkes Indiz für das Vorliegen eines solchen. Die Konfiguration der Hydroxygruppen am furanoiden Ring der Glucose entspricht der der Xylose bei den Pentosen. Mit D- bzw. *rac*-Xylose weist das einzige stabile Produkt der 1:2-Umsetzung, $\text{Si}_2\text{tBu}_4(\alpha\text{-D-Xylf1,2;3,5H}_{-4})$ (**15**), dasselbe Bindungsmuster auf. Die ^{13}C -NMR-Verschiebungen von **15** und dem furanoiden, disilylierten Produkt mit D-Glucose weichen für C1 bis C4 um jeweils weniger als 2 ppm voneinander ab. Somit wird auch hier von der Bildung von $\text{Si}_2\text{tBu}_4(\alpha\text{-D-Glcf1,2;3,5H}_{-4})$ (**27**) ausgegangen (s. Abbildung 2.24).

Methyl- α - / Methyl- β -D-glucopyranosid

Nachdem die beiden Produkte der äquimolaren Umsetzung von D-Glucose mit DTBS-triflat nicht kristallin erhalten werden konnten, das bei ihnen auftretende Bindungsmuster über die Sauerstoffatome O4 und O6 aber im Laufe der Arbeit immer wieder auftrat, wurde versucht, mit Methyl- α -D-glucopyranosid und Methyl- β -D-glucopyranosid äquivalente Produkte zu erhalten und diese zu kristallisieren. Mit beiden Glucopyranosiden erhält man jeweils ein ^{13}C -NMR-Spektrum mit einer Hauptspezies, die sich als $\text{Si}\text{tBu}_2(\text{Me-}\alpha\text{-D-Glcp4,6H}_{-2})$ (**28**) und $\text{Si}\text{tBu}_2(\text{Me-}\beta\text{-D-Glcp4,6H}_{-2})$ (**29**) identifizieren lassen (Abbildung 2.24). Die CIS-Werte der Kohlenstoffatome C4 bis C6 liegen im erwarteten Bereich und entsprechen damit in etwa denen der nicht methylierten Spezies (Tabelle 2.8). Im ^{29}Si -NMR-Spektrum ist jeweils ein Signal im Bereich der Chelatsechsringe zu sehen. Die Kopplungskonstanten belegen für beide Verbindungen, **28** und **29**, wie erwartet einen $^4\text{C}_1$ -Sessel. Eine Kristallisation gelang trotz vielfältiger Versuche jedoch auch hier nicht. Bereits 2001 gelang es KUMAGAI *et al.* die Verbindungen **28** und **29** im Hinblick auf Oligosaccharidsynthesen herzustellen.^[63] Die Autoren verwendeten jedoch Di-*tert*-butyldichlorsilan als Ausgangsverbindung im Überschuss (1.5 Äquivalente) unter basischen Bedingungen, Kristalle wurden ebenfalls nicht erhalten.

Eine Umsetzung beider Glucopyranoside mit DTBS-triflat im Molverhältnis 1:2 wurde ebenfalls durchgeführt, auch um auszuschließen, dass es sich beim Produkt der äquivalenten Umsetzung mit D-Glucose doch um eine Pyranose mit extremen CIS-Werten handelt. Bei der Umsetzung von Methyl- α -D-glucopyranosid ist bereits nach 48 Stunden bei 4 °C eine Trübung der Reaktionslösung festzustellen. Nach vollständigem Abdestillieren des DMF und Umkristallisation aus Dichlormethan kann $\text{Si}_2\text{tBu}_4(\text{Me-}\alpha\text{-D-Glcp2,3:4,6H}_{-4})$ (**30**) in Form farbloser Nadeln erhalten werden. **30** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1$ mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle, Abbildung 2.26 zeigt die ORTEP-Darstellung eines

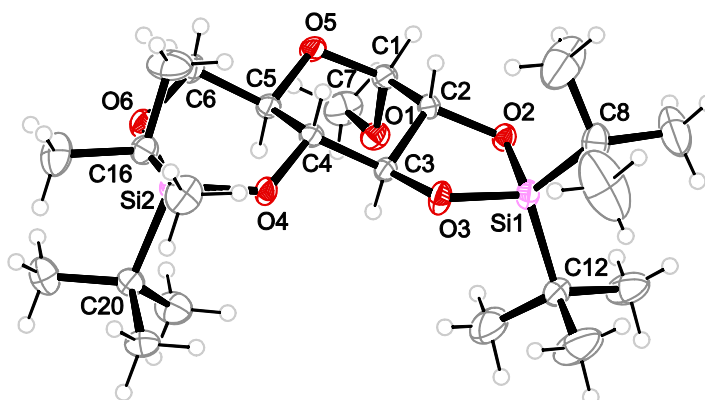


Abbildung 2.26: ORTEP-Darstellung von $\text{Si}_2\text{tBu}_4(\text{Me-}\alpha\text{-D-Glcp2,3:4,6H-4})$ (**30**) im Kristall. Dargestellt sind thermische Ellipsoide mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Dargestellt ist eines der beiden Moleküle der asymmetrischen Einheit. Ausgewählte Bindungslängen in Å und Winkel in Grad: Si1-O2 1.668(2), Si1-O3 1.6670(19), Si1-C8 1.889(3), Si1-C12 1.878(3), Si2-O4 1.653(2), Si2-O6 1.625(2), Si2-C16 1.882(3), Si2-C20 1.879(3), O2-Si1-O3 -97.68(10), C8-Si1-C12 -119.32(15), C2-O2-Si1 106.63(16), C3-O3-Si1 107.39(15), O4-Si2-O6 -106.13(11), C16-Si2-C20 -117.23(14), C4-O4-Si2 119.09(17), C6-O6-Si2 126.87(19), O2-C2-C3-O3 44.2(3). Faltungsparameter: O5-C1-C2-C3-C4-C5 $Q = 0.596(3)$ Å, $\theta = 9.5(3)^\circ$, $\varphi = 140.9(16)^\circ$.

Zweites, symmetrieunabhängiges Molekül: Si1-O2 1.669(2), Si1-O3 1.669(2), Si1-C8 1.894(3), Si1-C12 1.878(4), Si2-O4 1.647(2), Si2-O6 1.643(2), Si2-C16 1.884(3), Si2-C20 1.879(3), O2-Si1-O3 -97.26(10), C8-Si1-C12 -118.22(16), C2-O2-Si1 106.90(16), C3-O3-Si1 107.36(17), O4-Si2-O6 -106.82(11), C16-Si2-C20 -117.68(14), C4-O4-Si2 123.81(18), C6-O6-Si2 122.40(19), O2-C2-C3-O3 44.8(3). Faltungsparameter: O5-C1-C2-C3-C4-C5 $Q = 0.613(3)$ Å, $\theta = 2.4(3)^\circ$, $\varphi = 205(4)^\circ$, 4C_1 .

Moleküls. Die Bindung einer tBu_2Si -Einheit über die Sauerstoffatome O4 und O6 entspricht dem Muster, welches schon bei den Produkten mit D-Allose und denen der äquimolaren Umsetzungen der D-Glucose und beider Methylpyranoside auftrat. Anhand der Struktur von **30** ist sehr gut zu erkennen wie sich ein zweiter Sechsringsessel bilden kann, und dass hierfür das Vorliegen einer 4C_1 -Konformation von Nöten ist. Die Ausbildung des zweiten Chelatrings über die Sauerstoffatome O2 und O3 erscheint dagegen umso erstaunlicher. Die beiden Hydroxygruppen an C2 und C3 stehen bei Glucose *trans* zueinander, wodurch Torsionswinkel resultieren, deren Größe eine Bindung durch Silicium(IV) nicht erwarten lassen. In **30** beträgt der Winkel O2-C2-C3-O4 44.2° und 44.8° für die beiden Moleküle in der asymmetrischen Einheit. Durch Analyse der NMR-Spektren lässt sich zweifelsfrei feststellen, dass **30** bereits in der Reaktionslösung als einziges Produkt vorliegt. Im ^{29}Si -NMR-Spektrum ist jeweils ein Signal im Bereich der Chelatfünf- und der Chelatsechsringe zu erkennen, die CIS-Werte liegen für alle Kohlenstoffatome im erwarteten Bereich und eine $^3J_{2,3}$ -Kopplungskonstante von 9.5 Hz bestätigt die 4C_1 -Sesselkonformation, in welcher der Diederwinkel zwischen H2 und H3 annähernd 180° beträgt.

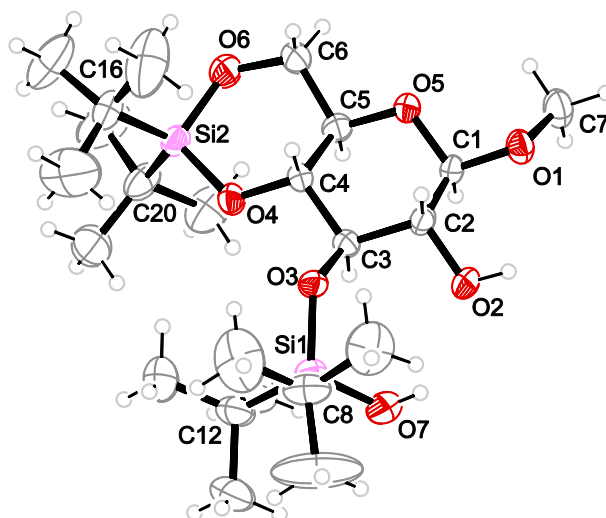


Abbildung 2.27: ORTEP-Darstellung von $\text{Si}_2\text{tBu}_4(\text{OH})(\text{Me-}\beta\text{-D-Glcp3:4,6H-}_3)\cdot\text{DMF}$ (**31**) im Kristall. Dargestellt sind thermische Ellipsoide mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Abgebildet ist eines der beiden Moleküle der asymmetrischen Einheit. Das auskristallisierte DMF ist der Übersichtlichkeit halber nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen in Å und Winkel in Grad: Si1-O3 1.648(3), Si1-O7 1.623(3), Si1-C8 1.881(6), Si1-C12 1.877(6), Si2-O4 1.649(3), Si2-O6 1.640(3), Si2-C16 1.862(5), Si2-C20 1.868(5), O3-Si1-O7 $-109.83(16)$, C8-Si1-C12 $-117.6(3)$, C3-O3-Si1 $126.2(3)$, O4-Si2-O6 $-106.42(16)$, C16-Si2-C20 $-117.5(2)$, C4-O4-Si2 $121.9(2)$, C6-O6-Si2 $124.0(3)$, O2-C2-C3-O3 $66.3(4)$. Faltungsparameter: O5-C1-C2-C3-C4-C5 $Q = 0.578(4)$ Å, $\theta = 4.6(4)^\circ$, $\varphi = 15(5)^\circ$.
Zweites, symmetrieunabhängiges Molekül: Si1-O3 1.639(3), Si1-O7 1.640(3), Si1-C8 1.872(5), Si1-C12 1.875(5), Si2-O4 1.644(3), Si2-O6 1.630(3), Si2-C16 1.875(5), Si2-C20 1.884(5), O3-Si1-O7 $108.56(16)$, C8-Si1-C12 $117.1(2)$, C3-O3-Si1 $130.4(2)$, O4-Si2-O6 $-106.42(16)$, C16-Si2-C20 $117.5(2)$, C4-O4-Si2 $123.1(3)$, C6-O6-Si2 $125.7(3)$, O2-C2-C3-O3 $65.8(4)$. Faltungsparameter: O5-C1-C2-C3-C4-C5 $Q = 0.551(4)$ Å, $\theta = 5.2(4)^\circ$, $\varphi = 347(5)^\circ$, 4C_1 .

Wird die Reaktionslösung einer Umsetzung von Methyl- β -D-glucopyranosid mit DTBS-triflat im molaren Verhältnis 1:2 über eine Kälte destillation vollständig vom Lösungsmittel befreit und die resultierende hochviskose, gelbe Flüssigkeit in Dichlormethan gelöst, können innerhalb von zwei Wochen bei 4°C farblose Plättchen von $\text{Si}_2\text{tBu}_4(\text{OH})(\text{Me-}\beta\text{-D-Glcp3:4,6H-}_3)$ (**31**) isoliert werden. **31** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $P2_12_12_1$ mit acht Formeleinheiten in der Elementarzelle, Abbildung 2.27 zeigt die Molekülstruktur im Kristall. Auch hier wird ein Chelatsechsring über die Sauerstoffatome O4 und O6 ausgebildet, die zweite tBu_2Si -Einheit ist jedoch nur einfach an O3 gebunden, die vierte Stelle am Siliciumzentralatom ist von einer Hydroxygruppe besetzt. Ein solches Bindungsmuster ist bereits bei einer Umsetzung mit Methyl- β -D-xylopyranosid aufgetreten, auch dort sind die freien Hydroxygruppen *trans*-ständig zum siliciumgebundenen Sauerstoffatom. Eine weitere Parallele zu $\text{Si}(\text{tBu})_2(\text{OH})(\text{Me-}\beta\text{-D-Xylp3H-}_1)$ (**16**) ist die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen.

Diese treten zwischen der Hydroxygruppe am Siliciumatom, der freien Hydroxygruppe an C2 und dem Lösungsmittelmolekül auf. Die kristallin erhaltene Verbindung **31** liegt ebenfalls bereits in der Reaktionslösung als Hauptprodukt vor, im Gegensatz zu $\text{Si}(\text{tBu})_2(\text{OH})(\beta\text{-D-Xylp3H}_{-1})$ (**16**) treten hier aber keine ungewöhnlichen, negativen CIS-Werte auf. Vielmehr würde man bei reiner Analyse der NMR-Spektren darauf schließen, dass es sich bei **31** um die monosilylierte Verbindung $\text{Si}(\text{tBu})_2(\text{Me-}\alpha\text{-D-Glcp4,6H}_{-2})$ handelt, was nur ausgeschlossen werden kann, da diese in der äquimolaren Umsetzung erhalten wird und die beiden Signalsätze nicht identisch sind, siehe Tabelle 2.8. Auch hier bleibt die $^4\text{C}_1$ -Konformation, in der Methyl- β -D-glucopyranosid im Edukt vorliegt, erhalten.

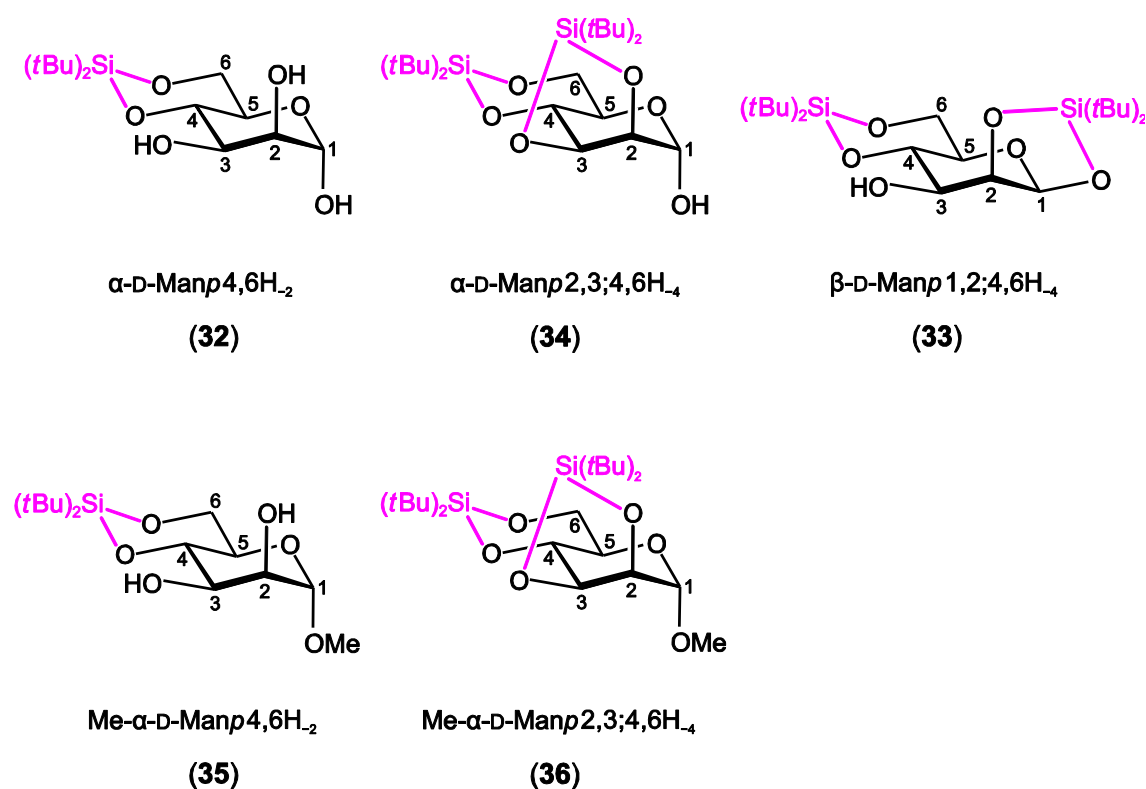


Abbildung 2.28: Die Produkte der Umsetzungen von D-Mannose und Methyl- α -D-mannopyranosid mit DTBS-triflat.

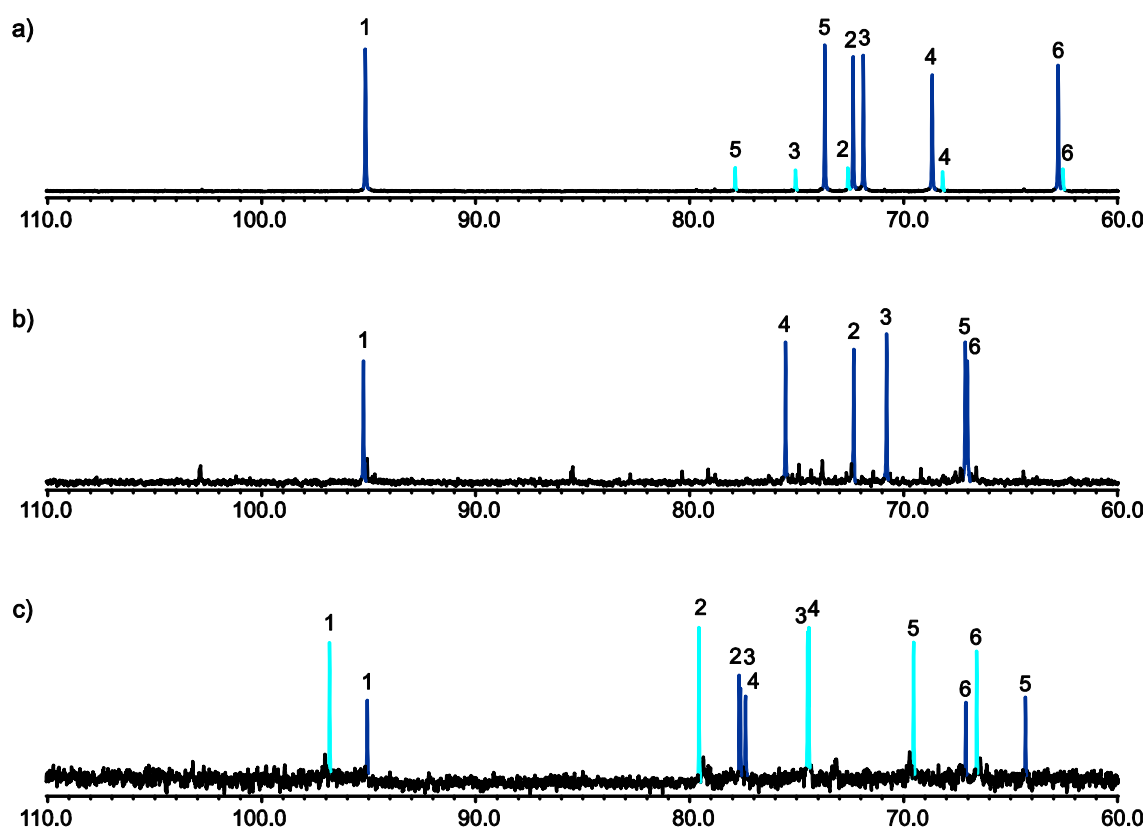


Abbildung 2.29: ^{13}C -NMR-Spektren in DMF. a) D-Mannose, hellblau dargestellt ist die β -D-Mannopyranose, dunkelblau die α -D-Mannopyranose. b) Eine äquimolare Umsetzung von D-Mannose mit $t\text{Bu}_2\text{Si}(\text{OTf})_2$, dunkelblau dargestellt ist $\text{Si}t\text{Bu}_2(\alpha\text{-D-Manp4,6H}_2)$ (**25**). c) Eine Umsetzung von D-Mannose mit $t\text{Bu}_2\text{Si}(\text{OTf})_2$ im Molverhältnis 1:2, hellblau dargestellt ist $\text{Si}_2t\text{Bu}_4(\beta\text{-D-Manp1,2;4,6H}_4)$ (**33**), dunkelblau $\text{Si}_2t\text{Bu}_4(\alpha\text{-D-Manp2,3;4,6H}_4)$ (**34**).

D-Mannose

Bei der äquimolaren Umsetzung von D-Mannose mit DTBS-triflat erhält man ein ^{13}C -NMR-Spektrum mit einer Produktspezies (Abbildung 2.29 b). Mit Hilfe von 2D-NMR-Spektren und einem Signal im ^{29}Si -NMR-Spektrum im Bereich der Chelatsechsringe wird die Verbindung als $\text{Si}t\text{Bu}_2(\alpha\text{-D-Manp4,6H}_2)$ (**32**), dargestellt in Abbildung 2.28 auf der vorherigen Seite, bestimmt. CIS-Werte von 6.6 ppm für C4 und 4.1 ppm für C6, während C5 mit -6.8 ppm ins Hochfeld verschoben ist, liegen im selben Bereich wie bei den äquivalenten Verbindungen mit D-Allose und D-Glucose (vgl. Tabelle 2.9 mit Tabelle 2.7 und Tabelle 2.8 auf den Seiten 40 und 43). Auch die Orientierung der Hydroxygruppe an C4 entspricht der der bereits besprochenen Aldosen und hat damit eine $^4\text{C}_1$ -Konformation zur Folge. Mit D-Mannose konnte diese Verbindung ebenfalls nicht kristallin erhalten werden.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum einer Umsetzung von D-Mannose mit DTBS-triflat im Molverhältnis 1:2 tritt eine Haupt- und eine Nebenspezies auf (Abbildung 2.29 c). Bei beiden Produkten handelt es sich um Pyranosen, da beide Signale des Kohlenstoffatoms C1 unter 100 ppm liegen und kein Signal zwischen 80 und 90 ppm lokalisiert ist. Durch Zugabe von D-Mannose im leichten Überschuss verschiebt sich das Gleichgewicht zwischen den beiden Produkten weiter in Richtung des Hauptproduktes, wodurch auch die Signale im ^{29}Si -NMR-Spektrum den verschiedenen Spezies zugeordnet werden können. Für das Hauptprodukt tritt je ein Signal im Bereich der Chelatfünf- und der Chelatsechsringe auf. Durch Analyse der 2D-NMR-Spektren wird es als $\text{Si}_2\text{tBu}_4(\beta\text{-D-Manp1,2;4,6H}_{-4})$ (**33**) bestimmt. Der Chelatsechsring wird – wie es bisher bei jeder Hexopyranose beobachtet werden konnte – über die Sauerstoffatome O4 und O6 ausgebildet, wodurch die Kohlenstoffatome C4 und C6 Verschiebungen von etwa 4 bis 6 ppm ins Tieffeld erfahren, während C5 sehr charakteristisch stark ins Hochfeld verschoben wird. Die zweite tBu_2Si -Einheit bindet über die in der β -Pyranose *cis*-ständigen Hydroxygruppen an C1 und C2. Die Ausbildung eines Chelatfünfrings wäre hier genauso über die *cis*-ständigen Hydroxygruppen an C2 und C3 möglich. Eine solche Bindung wird im Nebenprodukt realisiert, welches allerdings in α -Konformation auftritt, weshalb eine Bindung über O1 und O2 aufgrund der *trans*-Stellung unmöglich wird. Unter Zuhilfenahme des ^{29}Si -NMR-Spektrums, das auch für diese Spezies je ein Signal im Bereich der Chelatfünf- und der Chelatsechsringe zeigt, wird die Verbindung als $\text{Si}_2\text{tBu}_4(\alpha\text{-D-Manp2,3;4,6H}_{-4})$ (**34**) identifiziert.

Methyl- α -D-mannopyranosid

Eine äquimolare Umsetzung von Methyl- α -D-mannopyranosid mit DTBS-triflat liefert nur ein, zur freien reduzierenden D-Mannose äquivalentes, Produkt, $\text{Si}_2\text{tBu}_2(\text{Me-}\alpha\text{-D-Manp4,6H}_{-4})$ (**35**) (Abbildung 2.28). Die Verschiebungen der Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum weichen für C2 bis C6 kaum von denen von **32** ab, die CIS-Werte der Kohlenstoffatome C4 und C6 sind mit 6.6 ppm und 4.1 ppm exakt gleich, siehe Tabelle 2.9. Die typische Verschiebung des mittleren Kohlenstoffatoms C5 liegt mit -7.1 ppm in der erwarteten Größenordnung, im ^{29}Si -NMR-Spektrum tritt ein Signal bei -7.1 ppm im Bereich der Chelatsechsringe auf. Dementsprechend ist auch hier vom Vorliegen einer $^4\text{C}_1$ -Sesselkonformation auszugehen, besonders da in dem Fall die Methoxygruppe an C1 axial steht.

Wird Methyl- α -D-mannopyranosid im Molverhältnis 1:2 mit DTBS-triflat umgesetzt, wird wiederum ein Produkt erhalten, dessen Bindungsmuster auch mit freier D-Mannose auftritt, nämlich $\text{Si}_2\text{tBu}_4(\text{Me-}\alpha\text{-D-Manp2,3;4,6H}_{-4})$ (**36**). Die CIS-Werte der Kohlenstoffatome C2 bis C6 liegen mit 3.5 ppm für C6 bis 8.3 ppm für C4 und -10.9 ppm für C5 im erwarteten Rahmen, weichen jedoch stärker von denen des unmethylierten Produktes ab als im Fall der

monosilylierten Spezies. Im ^{29}Si -NMR-Spektrum wird jeweils ein Signal im Bereich der Chelatfünf- und Chelatsechringe dieser Verbindung zugeordnet. Wie bereits bei allen anderen Produkten mit D-Mannose und Methyl- α -D-mannopyranosid ist aufgrund der Ausbildung des Chelatsechsrings über die Sauerstoffatome O4 und O6 von einer $^4\text{C}_1$ -Konformation auszugehen. Auffallend ist bei beiden Umsetzungen mit Methyl- α -D-mannopyranosid das Auftreten mehrerer Nebenspezies, welche bei D-Mannose nicht zu beobachten waren.

Tabelle 2.9: ^{13}C -NMR-Verschiebungen von Produkten der Umsetzungen von D-Mannose und Methyl- α -D-mannopyranosid mit DTBS-triflat im Vergleich zu den Edukten in DMF. Die Verschiebungen der Kohlenstoffatome, die aufgrund einer Siliciumbindung ihrer benachbarten Sauerstoffatome einen CIS erfahren, sind fett dargestellt. Alle Angaben in ppm.

	C1	C2	C3	C4	C5	C6
α -D-Manp	95.3	72.5	72.0	68.9	73.9	63.0
32	95.2	72.3	70.8	75.5	67.1	67.1
CIS	-0.1	-0.2	-1.2	6.6	-6.8	4.1
34	95.1	77.7	77.7	74.4	64.3	67.1
CIS	-0.2	5.2	5.7	5.5	-9.6	4.1
β -D-Manp	95.3	72.7	75.2	68.3	78.1	62.7
33	96.8	79.6	74.4	74.5	69.5	66.6
CIS	1.5	6.9	-0.8	6.2	-8.6	3.9
Me- α -D-Manp	102.2	71.5	72.5	68.5	74.6	62.7
35	102.2	71.1	71.2	75.1	67.5	66.8
CIS	0	-0.4	-1.3	6.6	-7.1	4.1
36	101.1	75.8	76.8	76.8	63.7	66.2
CIS	-1.1	4.3	4.3	8.3	-10.9	3.5

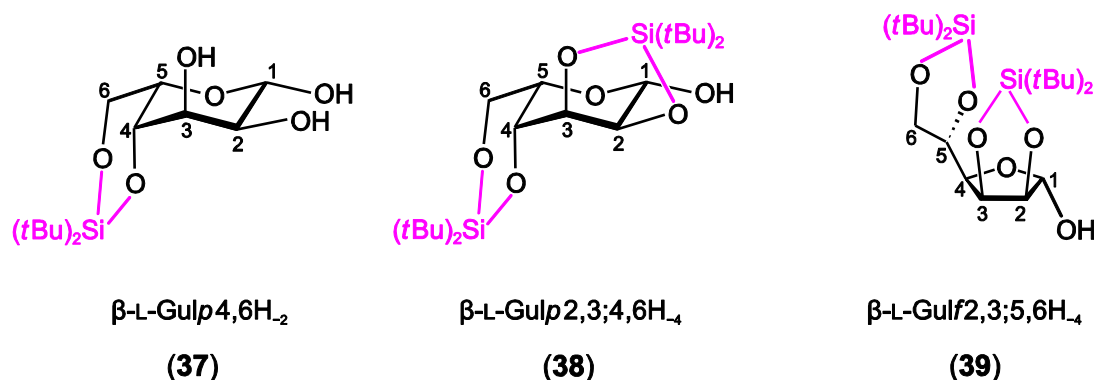


Abbildung 2.30: Die Produkte der Umsetzungen von L-Gulose mit DTBS-triflat.

L-Gulose

Die Gulose wurde als einzige Aldose nur in Form ihres L-Isomers eingesetzt. Die verschiedenen Produkte der Umsetzungen mit DTBS-triflat im Molverhältnis 1:1 und 1:2 sind in Abbildung 2.30 dargestellt. Im ^{13}C -NMR-Spektrum einer äquimolaren Umsetzung mit DTBS-triflat sind eine Hauptspezies und mehrere Nebenspezies zu sehen (Abbildung 2.31 b). Letztere können wegen der geringen Intensität ihrer Signale nicht zugeordnet werden. Es kann jedoch davon ausgegangen werden, dass es sich um mehrere furanoide Verbindungen handelt, da sowohl zwischen 80 und 90 ppm als auch über 100 ppm Signale auftreten. Die Hauptspezies wird anhand von 2D-NMR-Spektren als β -Gulopyranose identifiziert, was zu positiven CIS-Werten für die Kohlenstoffatome C4 und C6 und einer Hochfeldverschiebung von -4.5 ppm für C5 führt, siehe Tabelle 2.10. In Kombination mit einem Signal im Bereich der Chelatsechsrings im ^{29}Si -NMR-Spektrum wird **37** als $\text{Si}(\text{tBu})_2(\beta\text{-L-Gulp4,6H}_2)$ identifiziert. D-Gulose ist die erste Aldohexose, bei der die Hydroxygruppe an C4 nicht dieselbe Orientierung hat wie bei den bisher besprochenen D-Allose, D-Glucose und D-Mannose. Sie zeigt in der FISCHER-Projektion nach links und entsprechend beim L-Isomer nach rechts. Auch hier kommt es zur Ausbildung eines Chelatsechsrings über die Sauerstoffatome O4 und O6. Bei L-Gulose ist im Gegensatz zu den eben genannten dabei sowohl eine $^1\text{C}_4$ - als auch eine $^4\text{C}_1$ -Sesselkonformation möglich. Aus dem ^1H -NMR-Spektrum wird die $^3J_{1,2}$ -Kopplungskonstante mit einem Wert von 8.1 Hz bestimmt. Eine derartig starke Kopplung ist für eine pyranoidale L-Gulose nur beim β -Isomer und nur in der $^1\text{C}_4$ -Konformation möglich; hier stehen die Wasserstoffatome an C1 und C2 axial und bilden damit einen Diederwinkel nahe 180° aus. Auffällig ist die verhältnismäßig geringe Verschiebung des Kohlenstoffatoms C5 im Vergleich zu den Spezies, bei denen die Hydroxymethylgruppe an C5 und die Hydroxygruppe an C4 zu unterschiedlichen Seiten des Rings orientiert sind.

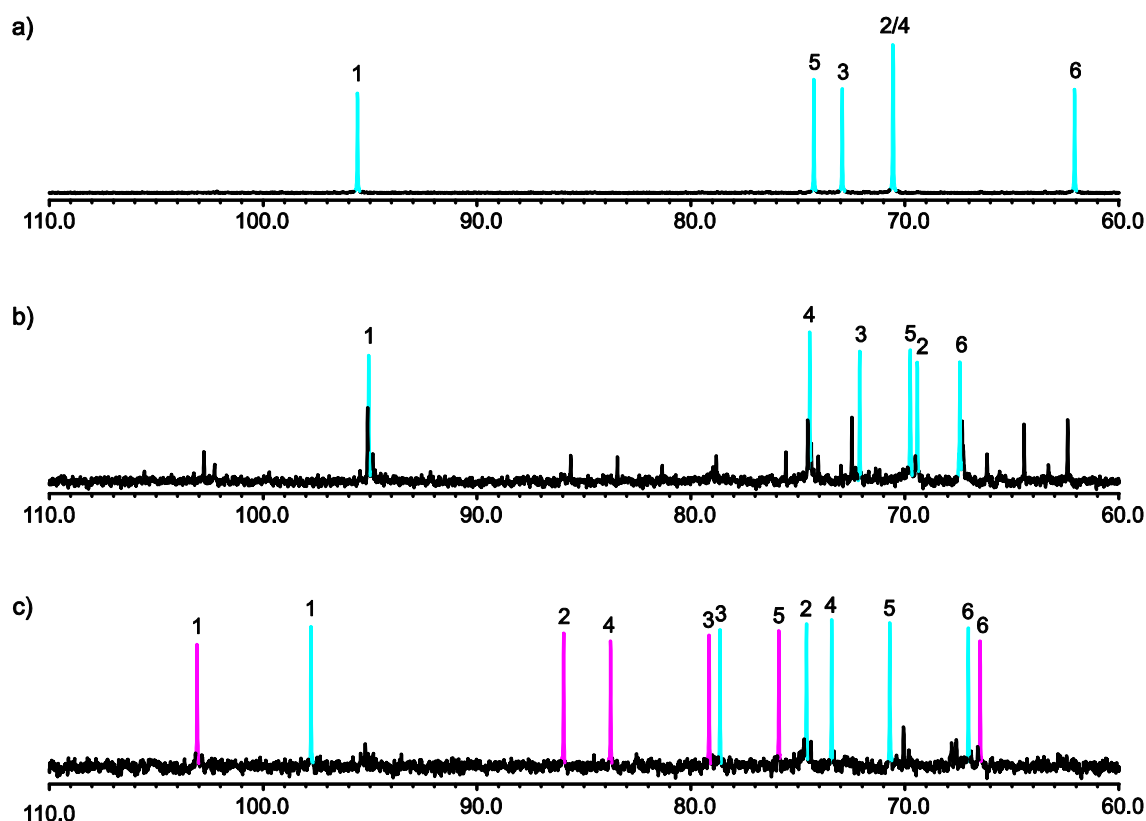


Abbildung 2.31: ^{13}C -NMR-Spektren in DMF. a) L-Gulose, hellblau dargestellt ist die β -L-Gulopyranose. b) Eine äquimolare Umsetzung von L-Gulose mit $t\text{Bu}_2\text{Si}(\text{OTf})_2$, hellblau dargestellt ist $\text{Si}t\text{Bu}_2(\beta\text{-L-Gulp4,6H-}_2)$ (**37**). c) Eine Umsetzung von L-Gulose mit $t\text{Bu}_2\text{Si}(\text{OTf})_2$ im Molverhältnis 1:2, hellblau dargestellt ist $\text{Si}_2t\text{Bu}_4(\beta\text{-L-Gulp2,3;4,6H-}_4)$ (**38**), pink $\text{Si}_2t\text{Bu}_4(\beta\text{-L-Gulp2,3;5,6H-}_4)$ (**39**).

Wird L-Gulose mit zwei Äquivalenten DTBS-triflat umgesetzt, sind im ^{13}C -NMR-Spektrum die Signalsätze von zwei Hauptspezies, einer Furanose und einer Pyranose, zu sehen (Abbildung 2.31 c). Der pyranoiden Verbindung können zwei Signale im ^{29}Si -NMR-Spektrum zugeordnet werden, eines im Bereich der Chelatfünfringe, eines im Bereich der Chelatsechsringe. Die Verschiebungen der Kohlenstoffatome C4 bis C6 liegen in der Größenordnung der monosilylierten Spezies **37**; zusätzlich erfahren C2 und C3 eine Verschiebung um 4.0 und 5.7 ppm ins Tieffeld, weshalb sich $\text{Si}_2t\text{Bu}_4(\beta\text{-L-Gulp2,3;4,6H-}_4)$ (**38**) bestimmen lässt. Auch für **38** wird die Kopplungskonstante $^3J_{1,2}$ mit einem Wert von 7.7 Hz aus dem ^1H -NMR-Spektrum bestimmt, weshalb auch hier eine $^1\text{C}_4$ -Konformation vorliegen muss.

Der furanoiden Verbindung können im ^{29}Si -NMR-Spektrum zwei Signale im Bereich der Chelatfünfringe zugeordnet werden. Im Eduktspektrum der L-Gulose in DMF ist weder die α -, noch die β -Furanose sichtbar. Für beide Isomere ist die Ausbildung zweier Chelatfünfringe über die Sauerstoffatome O2/O3 und O5/O6 möglich, für die α -Furanose zusätzlich über O1 und O2. Die

Ausbildung des α -Isomers hätte jedoch zur Folge, dass nicht nur die beiden Chelatringe zu einer Seite des furanoiden Rings orientiert wären, sondern auch noch die freie Hydroxygruppe. Geht man somit von der Bildung einer β -Furanose aus, lassen sich CIS-Werte für C2 und C3 von 8.1 bzw. 7.4 ppm bestimmen, die Verschiebungen für C5 und C6 mit 4.7 und 4.0 ppm liegen ebenfalls im erwarteten Rahmen. **39** wird somit als $\text{Si}_2\text{tBu}_4(\beta\text{-L-GulF}_{2,3;5,6\text{H}_{-4}})$ identifiziert. Die Kopplungskonstante $^3J_{2,3}$ liegt mit 5.9 Hz im üblichen Bereich bei Ausbildung eines Chelatfünfrings, die beiden Wasserstoffatome sind damit leicht voneinander weggedreht. Da gleichzeitig keine Kopplung zwischen H1 und H2 detektierbar ist und die Kopplung $^3J_{3,4}$ mit 3.7 Hz ebenfalls sehr gering ausfällt, muss der furanoide Ring an den Kohlenstoffatomen C2 und C3 verdreht sein, wodurch sich eine 2T_3 -Konformation ergibt.

Tabelle 2.10: ^{13}C -NMR-Verschiebungen von Produkten der Umsetzungen von L-Gulose mit DTBS-triflat im Vergleich zu den Edukten in DMF. Die Verschiebungen der Kohlenstoffatome, die aufgrund einer Siliciumbindung ihrer benachbarten Sauerstoffatome einen CIS erfahren, sind fett dargestellt. Alle Angaben in ppm.

	C1	C2	C3	C4	C5	C6
$\beta\text{-L-Gulp}$	95.6	70.6	72.9	70.6	74.3	62.1
37	95.1	69.4	72.1	74.4	69.8	67.4
CIS	-0.5	-1.2	-0.8	3.8	-4.5	5.3
38	97.7	74.6	78.6	73.4	70.7	67.0
CIS	2.1	4.0	5.7	2.8	-3.6	4.9
$\beta\text{-L-GulF}^*$	101.1	77.9	71.8	80.1	71.1	63.0
39	103.1	86.0	79.2	83.8	75.9	67.0
CIS	2.0	8.1	7.4	3.7	4.7	4.0

*Die Eduktwerte für $\beta\text{-L-Gulofuranose}$ stammen aus einer Messung in D_2O , da dieses Isomer in DMF nicht zu sehen ist.

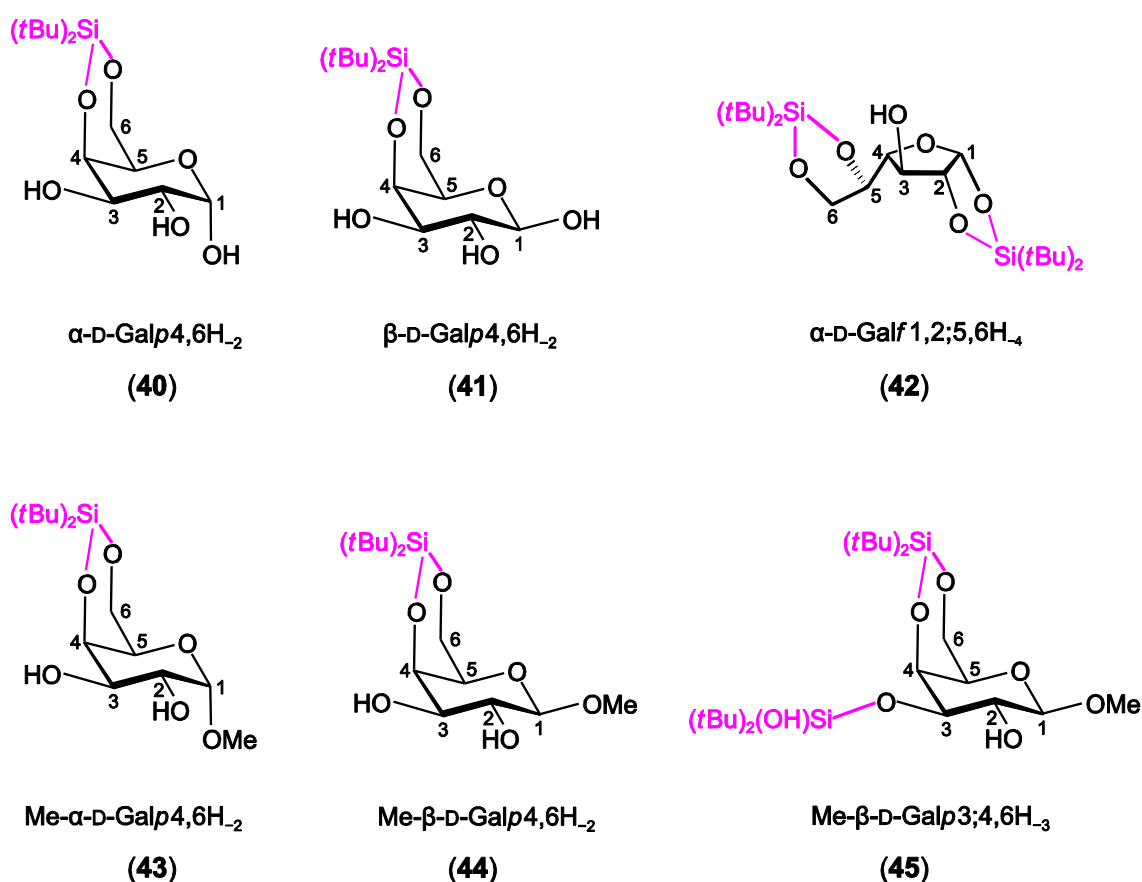


Abbildung 2.32: Die Produkte der Umsetzungen von D-Galactose, Methyl- α -D-galactopyranosid und Methyl- β -D-galactopyranosid mit DTBS-triflat.

D-Galactose

Bei einer äquimolaren Umsetzung von D-Galactose mit DTBS-triflat erhält man nach drei Stunden Reaktionszeit ein ^{13}C -NMR-Spektrum mit zwei pyranoiden Produktspezies, siehe Abbildung 2.33 auf der nächsten Seite. Durch Analyse der 2D-NMR-Spektren können diese als α - und β -Pyranose, jeweils gebunden durch eine $t\text{Bu}_2\text{Si}$ -Einheit über die Sauerstoffatome O4 und O6, identifiziert werden. Wie bereits bei allen anderen äquimolaren Umsetzungen der Aldohexosen sind dabei die Signale der Kohlenstoffatome C4 und C6 ins Tieffeld verschoben, während C5 eine auffällige Verschiebung ins Hochfeld erfährt (s. Tabelle 2.11). Diese fällt wie bei $\text{Si}t\text{Bu}_2(\beta\text{-L-Galp4,6H}_2)$ (**37**) mit -4.0 ppm für die α -Pyranose bzw. -3.5 ppm für die β -Pyranose deutlich geringer aus als bei den Aldohexosen, die sich von Erythrose ableiten und bei denen die Hydroxymethylgruppe an C5 und die Hydroxygruppe an C4 zu unterschiedlichen Seiten des pyranoiden Rings orientiert sind. Auch für D-Galactose sind im ^{29}Si -NMR-Spektrum

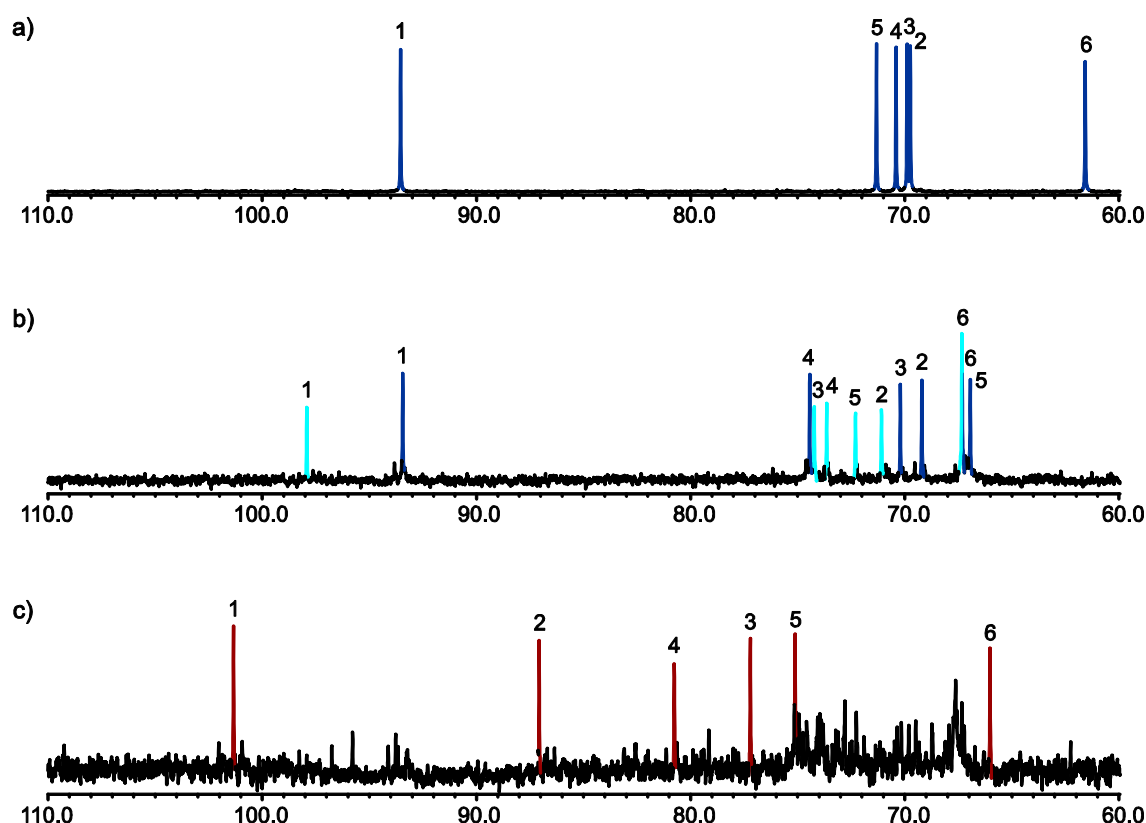


Abbildung 2.33: ^{13}C -NMR-Spektren in DMF. a) D-Galactose, dunkelblau dargestellt ist die α -D-Galactopyranose. b) Eine äquimolare Umsetzung von D-Galactose mit $t\text{Bu}_2\text{Si}(\text{OTf})_2$, dunkelblau dargestellt ist $\text{Si}t\text{Bu}_2(\alpha\text{-D-Galp4,6H-}_2)$ (**40**), hellblau $\text{Si}t\text{Bu}_2(\beta\text{-D-Galp4,6H-}_2)$ (**41**). c) Eine Umsetzung von D-Galactose mit $t\text{Bu}_2\text{Si}(\text{OTf})_2$ im Molverhältnis 1:2, $\text{Si}_2t\text{Bu}_4(\alpha\text{-D-Galp1,2;5,6H-}_4)$ (**42**) ist dunkelrot hervorgehoben.

zwei Signale im Bereich der Chelatsechsringe zu finden. Die beiden Spezies können damit als $\text{Si}t\text{Bu}_2(\alpha\text{-D-Galp4,6H-}_2)$ (**40**) und $\text{Si}t\text{Bu}_2(\beta\text{-D-Galp4,6H-}_2)$ (**41**) identifiziert werden (Abbildung 2.32). Die Ausbildung eines Chelatsechsrings ist bei einer Galactopyranose sowohl mit axialer als auch mit äquatorialer Stellung der Hydroxygruppe an C4 möglich, wodurch sowohl ein $^1\text{C}_4$ - als auch ein $^4\text{C}_1$ -Sessel vorliegen könnte. Im Edukt liegen α - und β -Pyranose in der $^4\text{C}_1$ -Konformation vor, hier stehen die Hydroxygruppen an C2 und C3 sowie die Hydroxymethylgruppe äquatorial. Dadurch stehen die beiden Wasserstoffatome an C2 und C3 axial, was einen Diederwinkel nahe 180° und damit eine sehr große 3J -Kopplung zur Folge hat. Für **40** und **41** können die $^3J_{2,3}$ -Kopplungskonstanten bestimmt werden, sie betragen 9.6 Hz bzw. 9.9 Hz. Somit kann für beide Produkte ebenfalls von einer $^4\text{C}_1$ -Konformation ausgegangen werden.

Wie bereits bei D-Glucose beobachtet, deren Hydroxygruppen an C2 und C3 ebenfalls *trans*-ständig angeordnet sind, ist im ^{13}C -NMR-Spektrum der Umsetzung im Molverhältnis 1:2 keine

Pyranose mehr zu finden. Trotz eines schlechten Signal-zu-Rausch-Verhältnisses kann die Hauptspezies als α -Furanose bestimmt werden. Die Verschiebungen der Kohlenstoffatome C1 und C2 liegen mit 5.7 und 10.2 ppm im üblichen Bereich bei Ausbildung eines Chelatfünfrings. C3, C5 und C6 sind jeweils um weniger als 3 ppm verschoben. In Kombination mit zwei Signalen im Chelatfünfringbereich des ^{29}Si -NMR-Spektrums und einem nicht nennenswerten CIS-Wert für C4 wird Verbindung **42** als $\text{Si}_2\text{tBu}_4(\alpha\text{-D-Galp1,2;5,6H}_{-4})$ identifiziert. Aus dem ^1H -NMR-Spektrum können alle Kopplungskonstanten der Verbindung bestimmt werden, besonders auffällig ist die große $^3J_{3,4}$ -Kopplung mit 8.4 Hz, die auf einen

Tabelle 2.11: ^{13}C -NMR-Verschiebungen von Produkten der Umsetzungen von D-Galactose, Methyl- α -D-galactopyranosid und Methyl- β -D-galactopyranosid mit DTBS-triflat im Vergleich zu den Edukten in DMF. Die Verschiebungen der Kohlenstoffatome, die aufgrund einer Siliciumbindung ihrer benachbarten Sauerstoffatome einen CIS erfahren, sind fett dargestellt. Alle Angaben in ppm.

	C1	C2	C3	C4	C5	C6
$\alpha\text{-D-Galp}^*$	93.1	69.3	69.5	70.0	70.9	61.1
40	93.4	69.2	70.2	74.4	66.9	67.3
CIS	0.3	-0.1	0.7	4.4	-4.0	6.2
$\beta\text{-D-Galp}^{**}$	97.1	72.5	73.4	69.4	75.8	61.6
41	97.9	71.1	74.2	73.6	72.3	67.3
CIS	0.8	-1.4	0.8	4.2	-3.5	5.7
$\alpha\text{-D-Galp}^{**}$	95.6	76.9	74.8	81.3	72.4	63.1
42	101.3	87.1	77.2	80.8	75.1	66.0
CIS	5.7	10.2	2.4	-0.5	2.7	2.9
Me- $\alpha\text{-D-Galp}$	101.3	69.9	71.1	70.2	72.1	62.1
43	101.0	70.4	68.9	74.3	67.4	67.1
	-0.3	0.5	-2.2	4.1	-4.7	5.0
Me- $\beta\text{-D-Galp}$	105.6	71.9	74.8	69.5	76.2	61.8
44	104.7	71.0	73.7	73.7	71.0	67.0
CIS	-0.9	-0.9	-1.1	4.2	-5.2	5.2
45	103.4	72.5	78.6	72.2	71.9	66.8
CIS	-2.2	0.6	3.8	2.7	-4.3	5.0

*Die Eduktwerte für $\alpha\text{-D-Galactopyranose}$ stammen aus einer Messung in $\text{DMSO-}d_6$, da Galactose in DMF zu schlecht löslich ist.

**Die Eduktwerte für $\beta\text{-D-Galactopyranose}$ und $\alpha\text{-D-Galactofuranose}$ stammen aus einer Messung in D_2O , da diese Isomere auch in DMSO nicht zu sehen sind.

Diederwinkel nahe 180° zwischen H3 und H4 hindeutet. In Kombination mit den Werten für $^3J_{1,2}$ und $^3J_{2,3}$ von 4.9 bzw. 4.1 Hz kann damit jedoch nicht entschieden werden, ob es sich um eine E_3 - oder eine E_{O4} -Konformation handelt.

Methyl- α - / Methyl- β -D-galactopyranosid

Setzt man die nicht reduzierenden Methylglycoside Methyl- α -D-galactopyranosid und Methyl- β -D-galactopyranosid mit DTBS-triflat äquimolar in DMF um, erhält man jeweils die zu **40** und **41** äquivalenten Verbindungen $\text{Si}t\text{Bu}_2(\text{Me-}\alpha\text{-D-Galp4,6H}_{-2})$ (**43**) bzw. $\text{Si}t\text{Bu}_2(\text{Me-}\beta\text{-D-Galp4,6H}_{-2})$ (**44**), siehe Abbildung 2.32. Sowohl CIS-Werte als auch Signale im ^{29}Si -NMR-Spektrum liegen im erwarteten Bereich und unterscheiden sich nur geringfügig von denen der unmethylierten Spezies (Tabelle 2.11). Für **43** können aufgrund von Signalüberlagerungen nur wenige Kopplungskonstanten ermittelt und somit die Konformation nicht bestimmt werden. Mithilfe der Erkenntnisse bei D-Galactose kann jedoch von einem 4C_1 -Sessel ausgegangen werden. Für **44** wird das Vorliegen der 4C_1 -Konformation durch die $^3J_{1,2}$ -Kopplung mit 7.7 Hz bestätigt. Trotz vielfältiger Bemühungen konnten auch diese beiden Verbindungen nicht kristallin erhalten werden. **43** wurde wie die beiden monosilylierten Produkte mit Methyl- α - und Methyl- β -D-glucopyranosid bereits von KUMAGAI *et al.* synthetisiert.^[63]

Wird Methyl- β -D-galactopyranosid mit DTBS-triflat im Molverhältnis 1:2 umgesetzt, erhält man eine Produktspezies. Anhand der CIS-Werte von 2.7 und 5.0 ppm für C4 und C6 und einer Tieffeldverschiebung um -4.3 ppm bei C5 kann wiederum die Bildung eines Chelatsechsrings über O4 und die exocyclische Hydroxymethylgruppe erkannt werden. Im ^{29}Si -NMR-Spektrum ist nur ein Signal bei -10 ppm im Bereich der Chelatsechsringe zu sehen. Weitere Signale sind wie üblich im Bereich der Hydrolyseprodukte zu erkennen. Hinsichtlich der unterschiedlichen Lagen der Signale im Vergleich zu **44**, kann es sich hier jedoch nicht um $\text{Si}t\text{Bu}_2(\text{Me-}\beta\text{-D-Galp4,6H}_{-2})$ handeln. Nachdem bereits mit Me- β -D-xylopyranosid und Me- β -D-glucopyranosid Verbindungen erhalten wurden, in welchen eine $t\text{Bu}_2\text{Si}$ -Einheit nur über ein Sauerstoffatom den Zucker bindet, während die zweite Stelle durch eine Hydroxygruppe besetzt ist, ist auch hier von einer solcher Verbindung auszugehen. Wie bei Xylose und Glucose sind die Hydroxygruppen an C2 und C3 *trans*-ständig und für C3 wird eine Verschiebung um 3.8 ppm ins Tieffeld festgestellt. Verbindung **45** wird somit als $\text{Si}_2t\text{Bu}_4(\text{OH})(\text{Me-}\beta\text{-D-Galp3;4,6H}_{-3})$ identifiziert.

2.3 Umsetzungen mit Ketosen

In diesem Kapitel werden nun die Umsetzungen mit den verschiedenen reduzierenden Ketosen besprochen. Wie bei den Aldosen wird nach der Reihenfolge vorgegangen, in der sie im Stammbaum vorkommen (Abbildung 2.35). Im Vergleich mit den Aldosen gibt es für die Verbindungen mit vier bis sechs Kohlenstoffatomen genau halb so viele Isomere, da durch die Ketogruppe am Kohlenstoffatom C2 ein Stereozentrum wegfällt. Die Ketosen zeigen sich insgesamt noch um einiges hydrolyseempfindlicher und oxidationsanfälliger als die Aldosen. Die Ketosen mit einer Kohlenstoffkettenlänge von vier und fünf können nicht in Reinsubstanz käuflich erworben werden.

2.3.1 Dihydroxyaceton und D-Erythrulose

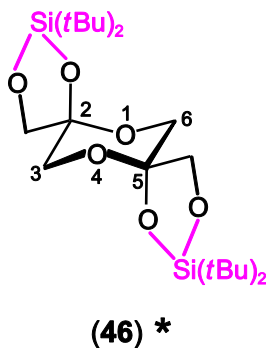


Abbildung 2.34: Das Produkt der Umsetzung von Dihydroxyaceton mit DTBS-triflat.

Dihydroxyaceton

Dihydroxyaceton ist mit drei Kohlenstoffatomen die kurzkettigste Ketose und hat als einziger reduzierender Zucker kein Stereozentrum, so dass nicht zwischen einem D- und einem L-Isomer unterschieden wird und keine optische Aktivität feststellbar ist. Damit gehört es streng genommen nicht in die Klasse der Monosaccharide. Aufgrund seiner erheblichen Bedeutung im Kohlenhydratstoffwechsel wird es im Allgemeinen dennoch zu den Sacchariden gezählt. Im Gegensatz zum Glycerinaldehyd liegt Dihydroxyaceton bereits als Edukt in einer dimeren

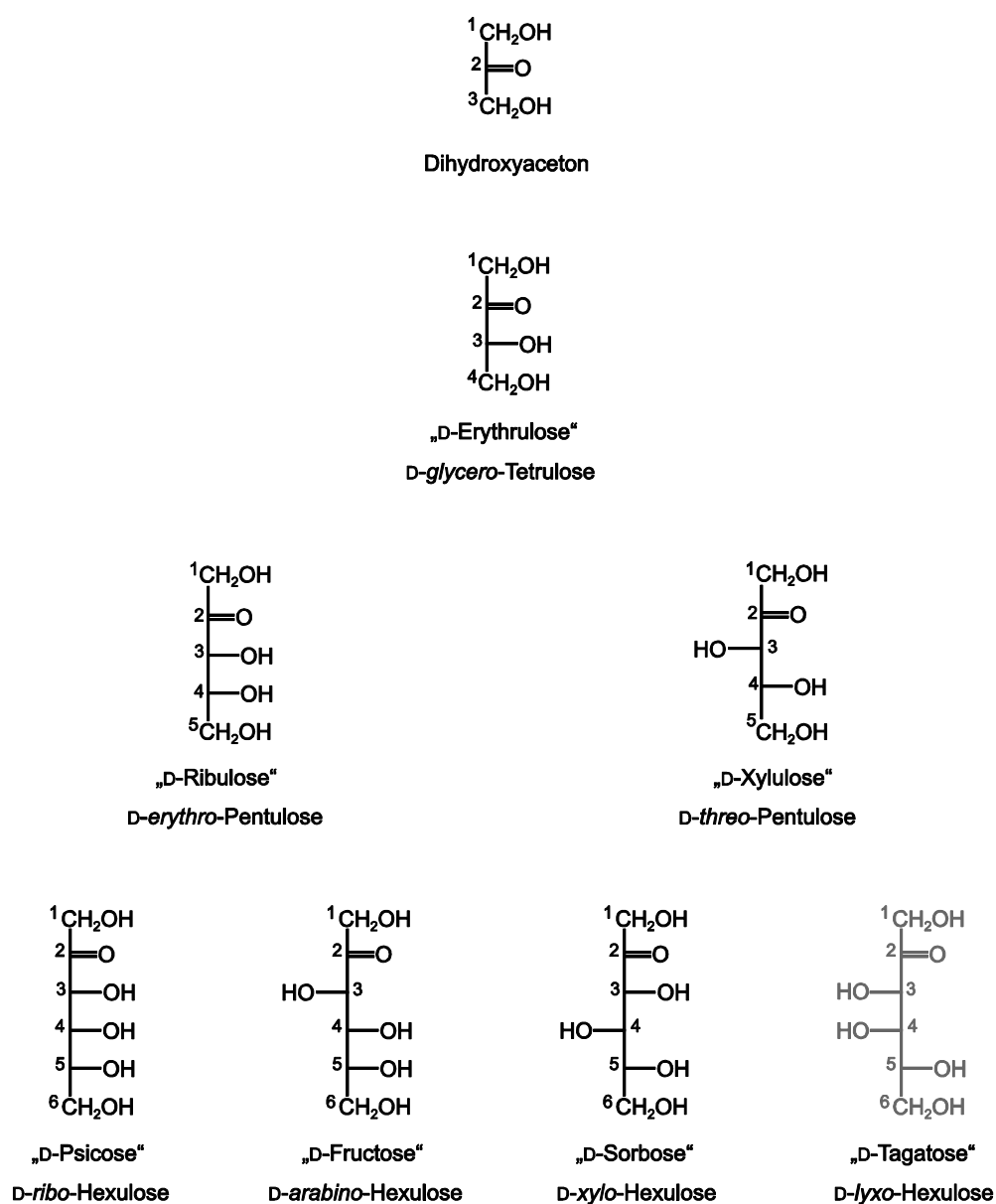


Abbildung 2.35: Stammbaum der D-Ketosen in der FISCHER-Projektion. D-Tagatose, die in dieser Arbeit nicht umgesetzt wurde, ist grau dargestellt.

Form vor, indem aus der Carbonylgruppe des Monomers ein Hydrat entsteht. Eine dieser Hydroxygruppen bildet mit der Hydroxygruppe am Kohlenstoffatom C1 des anderen Moleküls eine Acetalbindung aus, wodurch formal ein Dioxanderivat entsteht. In wässriger Lösung hat sich dieses nach etwa 20 Minuten wieder vollständig in das Monomer zersetzt.^[64] In DMF stellt es lediglich eine der Minderspezies dar, sodass die Signale den einzelnen Kohlenstoffatomen nicht zugeordnet werden können.

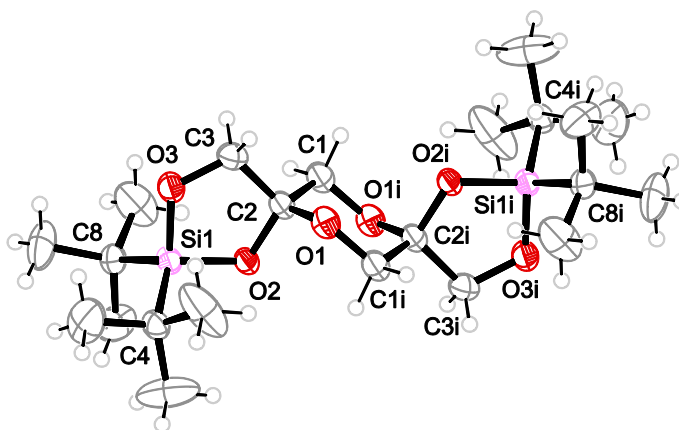


Abbildung 2.36: ORTEP-Darstellung von (5*S*,8*R*)-*Si,Si,Si',Si'*-2,2,10,10-Tetra-*tert*-butyl-1,3,6,9,11,13-hexoxa-2,10-disila-dispiro[4.2.4.2]tetradecan (**46**) im Kristall. Dargestellt sind thermische Ellipsoide mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Ausgewählte Bindungslängen in Å und Winkel in Grad: Si1-O2 1.667(3), Si1-O3 1.654(3), Si1-C4 1.887(4), Si1-C8 1.881(4), O2-Si1-O3 -96.91(13), C4-Si1-C8 -118.45(18), C2-O2-Si1 112.4(2), C3-O3-Si1 111.3(2), O2-C2-C3-O3 -13.3(4). Symmetrieschlüssel: ⁱ -*x* + 1, -*y* + 1, -*z*.

Wird Dihydroxyaceton äquimolar mit DTBS-triflat in DMF umgesetzt, fällt (5*S*,8*R*)-*Si,Si,Si',Si'*-2,2,10,10-Tetra-*tert*-butyl-1,3,6,9,11,13-hexoxa-2,10-disila-dispiro[4.2.4.2]tetradecan (**46**) innerhalb von wenigen Minuten als feiner, farbloser Niederschlag quantitativ aus (Abbildung 2.34). Dieser ist gut löslich in Dichlormethan und wird durch Übersichten mit *n*-Pentan oder DMF innerhalb von 16 Stunden bei 4 °C in Form kleiner, farbloser Nadeln kristallin erhalten. **46** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit einer Formeleinheit in der Elementarzelle, Abbildung 2.36 zeigt die ORTEP-Darstellung eines Moleküls. In DMF bleibt Dihydroxyaceton trotz der während der Reaktion freiwerdenden Menge an Trifluormethansulfonsäure dimer. Zwei *t*Bu₂Si-Einheiten bilden jeweils über die Sauerstoffatome O2 und O3 einen Chelatfünfring aus, die kristalline Verbindung ist inversionssymmetrisch. An einem monomeren Dihydroxyaceton wäre die Ausbildung eines Chelatsechsrings über die Sauerstoffatome O1 und O3 möglich.

D-Erythrulose

D-Erythrulose ist die einzige Tetrulose. Aufgrund der Carbonylgruppe am Kohlenstoffatom C2 ist hier trotz der vier Kohlenstoffatome die Ausbildung einer halbacetalischen Ringform nicht möglich und D-Erythrulose liegt in Lösung offenkettig vor. Obwohl die Elektrophilie von Ketonen gegenüber der von Aldehyden deutlich verringert ist, wurden zum Beispiel mit Palladium bereits Verbindungen des Hydrates nachgewiesen.^[54]

D-Erythrulose ist als hellgelbe, sehr zähflüssige, sirupartige Flüssigkeit in etwa 85 %-iger Reinheit erhältlich. Wegen der nicht bekannten Verunreinigungen ist eine exakte Dosierung schwierig. Trotz vielfacher Versuche gelingt es in etwa äquimolaren oder Umsetzungen im Molverhältnis 1:2 mit DTBS-triflat nach verschiedenen Reaktionszeiten nicht, ein Produkt zu erhalten. Beide Edukte liegen unverändert nebeneinander vor.

2.3.2 Pentulosen

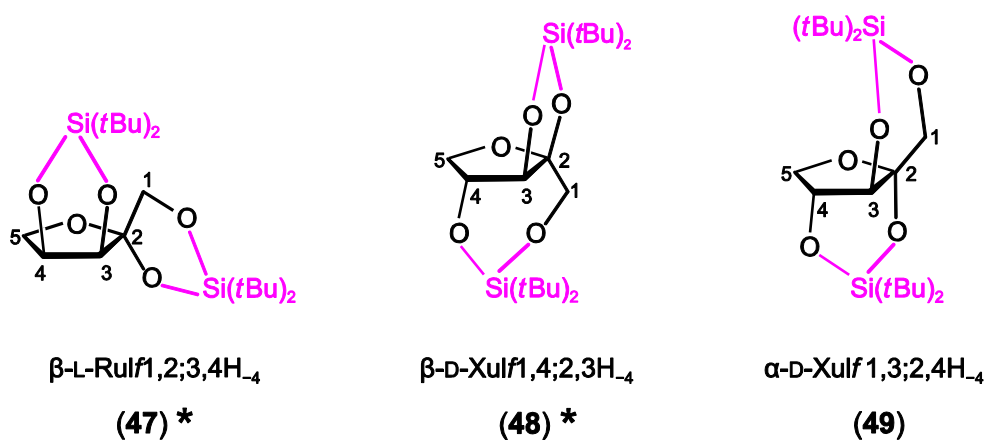


Abbildung 2.37: Die Produkte der Umsetzungen von L-Ribulose und D-Xylulose mit DTBS-triflat.

L-Ribulose

Ribulose steht mit den beiden Aldopentosen Ribose und Arabinose im tautomeren Gleichgewicht und neigt (wie auch Xylulose) zur Tautomerisierung in die Aldehydverbindungen. D-Ribulose ist von großer biologischer Bedeutung. Sie ist nicht nur ein wichtiges Intermediat im Stoffwechsel von Bakterien, sondern auch als D-Ribulose-1,5-bisphosphat das

Startmolekül im Calvin-Zyklus und damit ebenfalls am Stoffwechsel der Pflanzen beteiligt.^[53] Sie kann dennoch nicht käuflich erworben werden und die Synthese erweist sich als nicht trivial. 2011 wurde von MEHER *et al.* eine Möglichkeit für die Synthese von L-Ribulose aus L-Arabinose veröffentlicht.^[65] Man erhält innerhalb von drei Tagen L-Ribulose als hellbraune, sirupartige Flüssigkeit mit einem großen Anteil an L-Arabinose, der auch durch vielfältige Variationen der Reaktionsbedingungen nicht vermieden werden kann.

Eine Umsetzung mit DTBS-triflat im molaren Verhältnis 1:2 ergibt NMR-Spektren mit einer Vielzahl an Spezies, die aufgrund von Signalüberlagerungen nicht identifiziert werden können. Alle Produkte der Umsetzung von Arabinose mit DTBS-triflat im Molverhältnis 1:2 treten dabei auf. Hier zeigt sich die Unmöglichkeit, die Produkte mit Arabinose zu kristallisieren, als Vorteil, da nach langsamem Abdestillieren des Lösungsmittels innerhalb von zwei Tagen bei 4 °C farblose Kristalle von $\text{Si}_2\text{tBu}_4(\beta\text{-L-Rulf1,2;3,4H-4})$ (**47**) erhalten werden können. **47** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $P2_12_12_1$ mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle, Abbildung 2.38 zeigt die ORTEP-Darstellung eines Moleküls. In **47** liegt die L-Ribulose in der β -Furanoseform vor, zwei Chelatfünfringe werden über die Sauerstoffatome O1/O2 und O3/O4 ausgebildet, wobei der furanoide Ring eine Briefumschlagkonformation (${}^{\text{O5}}E$) einnimmt.

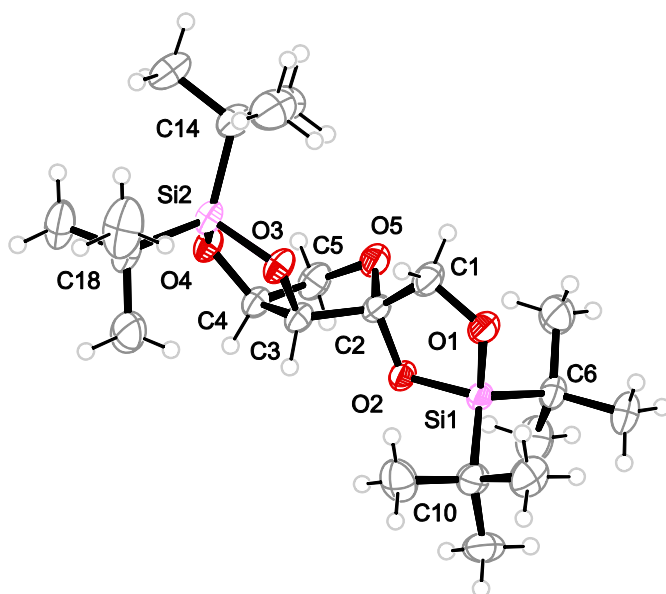


Abbildung 2.38: ORTEP-Darstellung von $\text{Si}_2\text{tBu}_4(\beta\text{-L-Rulf1,2;3,4H-4})$ (**47**) im Kristall. Dargestellt sind thermische Ellipsoide mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Ausgewählte Bindungslängen in Å und Winkel in Grad: Si1-O1 1.6521(18), Si1-O2 1.6624(16), Si1-C6 1.892(3), Si1-C10 1.883(2), Si2-O3 1.6611(17), Si2-O4 1.6540(18), Si2-C14 1.885(3), Si2-C18 1.887(3), O1-Si1-O2 96.71(9), C6-Si1-C10 -117.62(12), C1-O1-Si1 112.58(17), C2-O2-Si1 112.36(15), O3-Si2-O4 -96.95(9), C14-Si2-C18 118.92(14), C3-O3-Si2 112.30(15), C4-O4-Si2 112.33(14), O3-C3-C4-O4 -4.3(3). Faltungsparameter: O5-C2-C3-C4-C5 $Q = 0.369(2)$ Å, $\varphi_2 = 5.591(2)^\circ$, ${}^{\text{O5}}E$.

D-Xylulose

D-Xylulose ist als 0.1 M wässrige Lösung kommerziell erhältlich. Da nur eine sehr geringe Menge des Eduktes zur Verfügung stand, wurde weder ein Eduktspektrum in DMF aufgenommen, noch eine äquimolare Umsetzung durchgeführt. Vor einer Umsetzung wird das Wasser am Gefriertrockner vollständig entfernt. Die resultierende hellgelbe, zähe Flüssigkeit wird in DMF gelöst und mit DTBS-triflat im molaren Verhältnis 1:2 umgesetzt. Bereits während der drei Stunden Reaktionszeit fällt $\text{Si}_2\text{tBu}_4(\beta\text{-D-Xulf1,4;2,3H}_{-4})$ (**48**) als farbloses Pulver aus. Umkristallisation aus Dichlormethan liefert **48** innerhalb von 16 Stunden bei 4 °C in Form farbloser Nadeln. **48** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $P2_12_12$ mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die Molekülstruktur im Kristall ist in Abbildung 2.39 zu sehen.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum der Reaktionslösung sind zwei Produktspezies mit fast gleicher Signalintensität zu sehen. Obwohl D-Xylulose im Gegensatz zu den Aldopentosen im Edukt zu etwa 20 % in der offenkettigen Form vorliegt, entsteht kein offenkettiges Produkt. Die fünf Signale der weniger intensiven Spezies können **48** zugeordnet werden. Die CIS-Werte der Kohlenstoffatome C1 bis C4 liegen mit 4.6 bis 10.6 ppm im erwarteten Rahmen (s. Tabelle 2.12). Dass C5 mit 6.4 ppm eine so hohe Tieffeldverschiebung erfährt und C2 und C3 ebenfalls hohe Verschiebungen aufweisen, könnte an der Ausbildung des Chelatsiebenrings liegen. Ein CIS-Wert von 7.3 ppm für ein Kohlenstoffatom, das Teil eines Chelatsiebenrings ist, aber kein siliciumgebundenes Sauerstoffatom bindet, ist bereits bei $\text{Si}_2\text{tBu}_4(\beta\text{-D-Ribf1,5;2,3H}_{-4})$ (**7**) aufgetreten. Im ^{29}Si -NMR-Spektrum können zwei Signale **48** zugeordnet werden, eines mit 21.5 ppm im Bereich der Chelatfünfringe und ein weiteres bei -12.6 ppm. Dieses Signal für den Chelatsiebenring liegt damit um etwa 2 ppm unterhalb aller Signale, die für Chelatsechsringe detektiert wurden.

Die zweite Spezies kann nicht kristallin erhalten werden. Obwohl Eduktwerte für die α - und die β -Furanose nur in D_2O vorliegen, wird aufgrund der Abweichungen ausgeschlossen, dass es sich um eines der Edukte handelt. Infolge zahlreicher Signalüberlagerungen im ^1H -NMR-Spektrum kann nur die Kopplungskonstante $^3J_{3,4} = 1.4 \text{ Hz}$ bestimmt werden. Anhand von dieser wird lediglich ein Chelatfünfring über die *trans*-ständigen Sauerstoffatome O3 und O4 ausgeschlossen. Im ^{29}Si -NMR-Spektrum werden zwei Signale bei -9.5 und -10.0 ppm dieser Verbindung zugeordnet, wobei in diesem Bereich ebenfalls Signale von Hydrolyseprodukten zu erwarten sind. Für die α - und die β -Furanose gibt es insgesamt nur eine einzige Möglichkeit für ein disilyliertes Produkt, wenn dabei kein Chelatfünfring ausgebildet wird: $\text{Si}_2\text{tBu}_4(\alpha\text{-D-Xulf1,3;2,4H}_{-4})$ (**49**). Die Signale der Kohlenstoffatome C1 und C4 erfahren hier eine Verschiebung ins Tieffeld um 5.0 bzw. 3.0 ppm, während sowohl C2 als auch C3 leicht ins Hochfeld verschoben werden. Wenn man sowohl für C2 als auch für C3 zunächst von einer

positiven Verschiebung angesichts der Siliciumbindung ihrer Sauerstoffatome ausgeht, sind diese Werte überraschend. Gleichzeitig muss jedoch beachtet werden, dass beide zusätzlich Teil eines Chelatsechsrings sind, in welchem sie kein siliciumbindendes Sauerstoffatom binden. Das hatte in verschiedenen Verbindungen bereits zu Hochfeldverschiebungen von rund –10 ppm geführt, wodurch die vorliegenden Werte möglich werden.

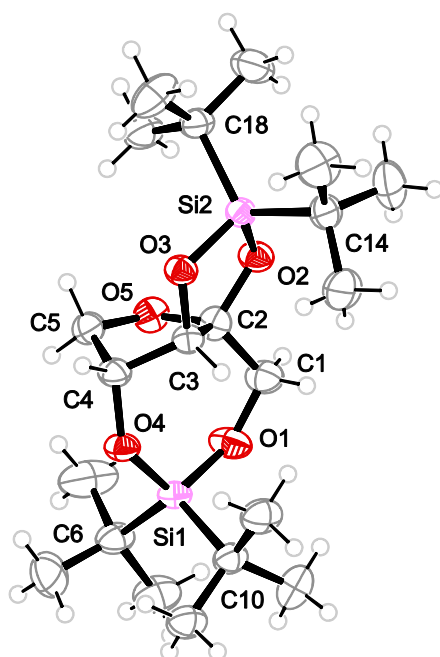


Abbildung 2.39: ORTEP-Darstellung von $\text{Si}_2\text{tBu}_4(\beta\text{-D-Xulfi,4;2,3H-4})$ (**48**) im Kristall. Dargestellt sind thermische Ellipsoide mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Ausgewählte Bindungslängen in Å und Winkel in Grad: Si1-O1 1.6295(16), Si1-O4 1.6426(16), Si1-C6 1.888(2), Si1-C10 1.893(2), Si2-O2 1.6588(15), Si2-O3 1.6658(15), Si2-C14 1.884(2), Si2-C18 1.881(2), O1-Si1-O4 111.03(8), C6-Si1-C10 116.19(11), C1-O1-Si1 134.75(14), C4-O4-Si1 135.67(15), O2-Si2-O3 96.83(8), C14-Si2-C18 –117.71(11), C2-O2-Si2 110.71(13), C3-O3-Si2 109.77(12), O2-C2-C3-O3 28.1(2). Faltungsparameter: O5-C2-C3-C4-C5 $Q_2 = 0.382(3)$ Å, $\varphi_2 = 101.9(4)^\circ$, E_3 .

Tabelle 2.12: ^{13}C -NMR-Verschiebungen von Produkten der Umsetzung von D-Xylulose mit DTBS-triflat in DMF im Vergleich zu den Edukten in D_2O . Die Verschiebungen der Kohlenstoffatome, die aufgrund einer Siliciumbindung ihrer benachbarten Sauerstoffatome einen CIS erfahren, sind fett dargestellt. Alle Angaben in ppm.

	C1	C2	C3	C4	C5
$\beta\text{-D-Xulfi}^*$	62.4	102.3	75.6	74.3	69.1
48	67.0	112.9	85.1	79.4	75.5
CIS	4.6	10.6	9.5	5.1	6.4
$\alpha\text{-D-Xulfi}^*$	61.9	105.2	80.0	75.3	71.5
49	66.9	103.0	78.8	78.3	74.5
CIS	5.0	–2.2	–1.2	3.0	3.0

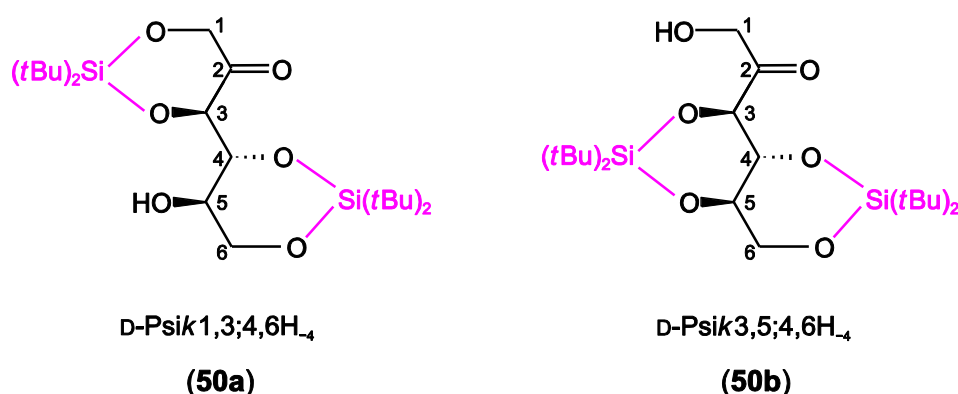


Abbildung 2.40: Die beiden möglichen Produkte der Umsetzung von D-Psicose mit DTBS-triflat.

2.3.3 Hexulosen

D-Psicose

Wird D-Psicose mit DTBS-triflat äquimolar umgesetzt, zeigt das ^{13}C -NMR-Spektrum bereits nach zwei Stunden Reaktionszeit nur Signale von Oxidationsprodukten, die dadurch erkannt werden können, dass zwischen 90 und 110 ppm kein Signal liegt, während mehrere Signale bei etwa 160 ppm das Entstehen von Carbonsäuren anzeigen.

Bei einer Umsetzung von D-Psicose mit DTBS-triflat im molaren Verhältnis 1:2 erhält man nach drei Stunden Reaktionszeit bei 0 °C ein ^{13}C -NMR-Spektrum mit schlechtem Signal-zu-Rausch-Verhältnis und einer Vielzahl an Produkten (Abbildung 2.41 b). Lediglich die sechs intensivsten Signale können einer offenkettigen Spezies zugeordnet werden. Diese ist – wie alle Aldehydspezies bei den Aldosen (außer der kristallinen Verbindung $\text{Si}_2(\text{tBu})_4(\text{D-Lyx}\alpha 2,4;3,5\text{H}_{-4})$ (**18**)) – nur kurze Zeit stabil. Im ^{29}Si -NMR-Spektrum können zwei Signale im Bereich der Chelatsechsringe dieser Verbindung zugeordnet werden. Aufgrund fehlender Eduktwerte ist auch hier die Bestimmung von CIS-Werten nicht möglich, weshalb die Spezies nicht mit Sicherheit charakterisiert werden kann. Sowohl die Bildung von $\text{Si}_2\text{tBu}_4(\text{D-Psik1,3;4,6H}_{-4})$ (**50a**) als auch von $\text{Si}_2\text{tBu}_4(\text{D-Psik3,5;4,6H}_{-4})$ (**50b**) ist unter Ausbildung zweier Chelatsechsringe möglich, beide sind in Abbildung 2.40 zu sehen.

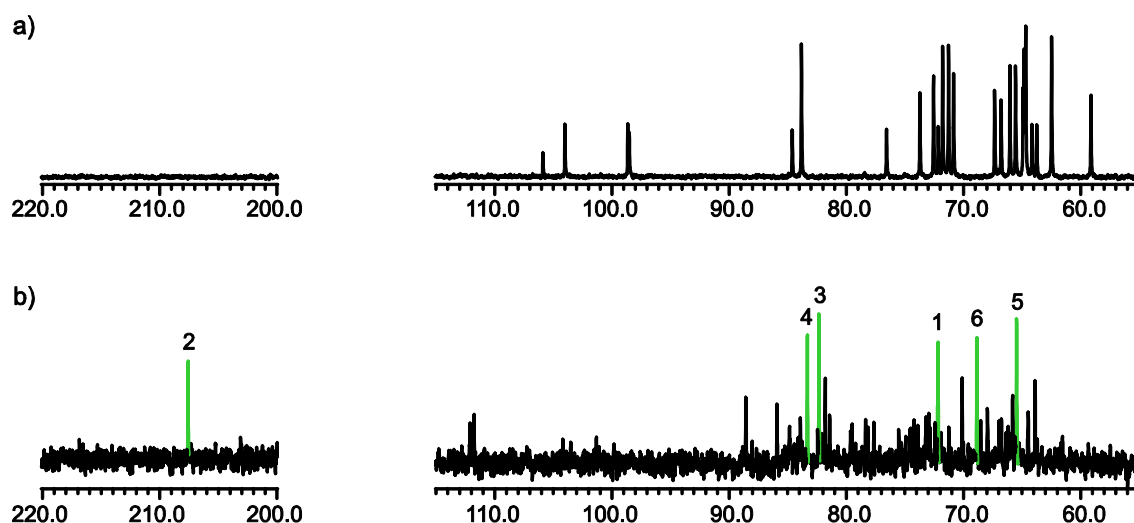
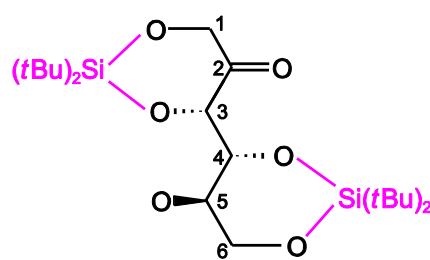


Abbildung 2.41: ^{13}C -NMR-Spektren in DMF. a) D-Psicose. b) Eine Umsetzung von D-Psicose mit $t\text{Bu}_2\text{Si}(\text{OTf})_2$ im Molverhältnis 1:2, grün hervorgehoben ist $\text{Si}_2t\text{Bu}_4(\text{D-Psik1,3;4,6H-4})$ (**50a**) bzw. $\text{Si}_2t\text{Bu}_4(\text{D-Psik3,5;4,6H-4})$ (**50b**).

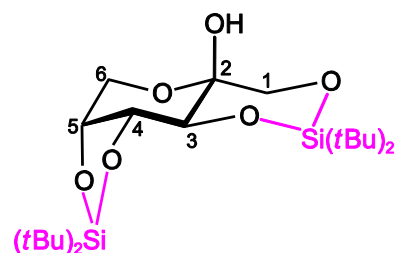
D-Fructose

Bei einer äquimolaren Umsetzung von D-Fructose mit DTBS-triflat können im ^{13}C -NMR-Spektrum wie bei D-Psicose nur Carbonsäuren detektiert werden.

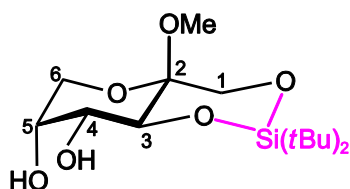
Wird D-Fructose mit DTBS-triflat im molaren Verhältnis 1:2 bei 0 °C umgesetzt und werden direkt im Anschluss an drei Stunden Reaktionszeit NMR-Spektren aufgenommen, können zwei Produktspezies charakterisiert werden, beide sind in Abbildung 2.42 dargestellt. Bei der Hauptspezies handelt es sich wieder um eine offenkettige Ketoverbindung. Ihr können zwei Signale im Bereich der Chelatsechsringe im ^{29}Si -NMR-Spektrum zugeordnet werden. Auch bei D-Fructose wäre damit sowohl die Ausbildung der Chelatsechsringe über O1/O3 und O4/O6 möglich als auch über O3/O5 und O4/O6. D-Fructose ist jedoch der einzige Zucker, für den Eduktwerte für die offenkettige Ketospezies in wässriger Lösung aus der Literatur^[66] bekannt sind. Berechnet man hiermit CIS-Werte für die vorliegende Verbindung, zeigt sich, dass die Verschiebungen für C1, C4 und C6 mit 4.9 bis 5.9 ppm in dem Rahmen liegen, der auch bei furanoiden und pyranoiden Produkten für Kohlenstoffatome, deren benachbarte Sauerstoffatome das Siliciumatom binden, beobachtet wird (s. Tabelle 2.13). Auffällig sind zusätzlich die Hochfeldverschiebungen von C2 und C5 um -4.6 bzw. -7.0 ppm. Auch sie liegen im bereits von den zyklischen Verbindungen bekannten Bereich für Kohlenstoffatome, die innerhalb eines Chelatsechsrings liegen, jedoch kein siliciumbindendes Sauerstoffatom binden. Die offenkettige Spezies wird damit eindeutig als $\text{Si}_2t\text{Bu}_4(\text{D-Fruk1,3;4,6H-4})$ (**51**) identifiziert, dargestellt in Abbildung 2.42 auf der nächsten Seite.

D-Fruk1,3;4,6H₋₄

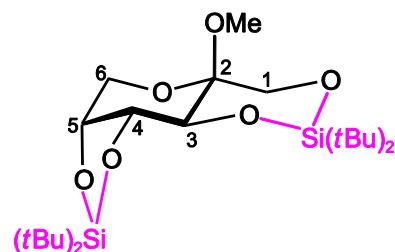
(51)

β-D-Frup1,3;4,5H₋₄

(52)

Me-β-D-Frup1,3H₋₂

(53)

Me-β-D-Frup1,3;4,5H₋₄

(54)

Abbildung 2.42: Die Produkte der Umsetzungen von D-Fructose und Methyl-β-D-fructopyranosid mit DTBS-triflat.

Bei der zweiten Produktspezies handelt es sich um eine Pyranose, im ²⁹Si-NMR-Spektrum können ihr je ein Signal im Bereich der Chelatfünf- und Chelatsechsringe zugeordnet werden. Bei Ketosen ist die Bestimmung der Konfiguration an C1 gegenüber den Aldosen erheblich erschwert, da an C2 kein Wasserstoffatom bindet, wodurch keine Kopplungskonstanten bestimmt werden können. Sowohl an einer α- als auch an einer β-Pyranose ist die Ausbildung eines Chelatsechsrings sterisch nur über die Sauerstoffatome O1 und O3 möglich. Ein weiterer Chelatfünfring muss dann über die *cis*-ständigen Sauerstoffatome O4 und O5 gebildet werden. Bestimmt man CIS-Werte für ein mögliches Produkt mit dem α-Isomer, liegen die Verschiebungen der Kohlenstoffatome C1, C3 und C5 im erwarteten Bereich, C5 erfährt mit 11.7 ppm eine extrem hohe Tieffeldverschiebung. Geht man stattdessen vom Vorliegen des β-Isomers aus, liegen die CIS-Werte für C1 und C3 bis C5 mit 4.3 bis 7.6 ppm alle im erwarteten Bereich. C2 ist um -5.5 ppm hochfeldverschoben. Es wird daher von der Bildung des Produktes Si₂tBu₄(β-D-Frup1,3;4,5H₋₄) (52) ausgegangen. (In Tabelle 2.13 sind die CIS-Werte für die

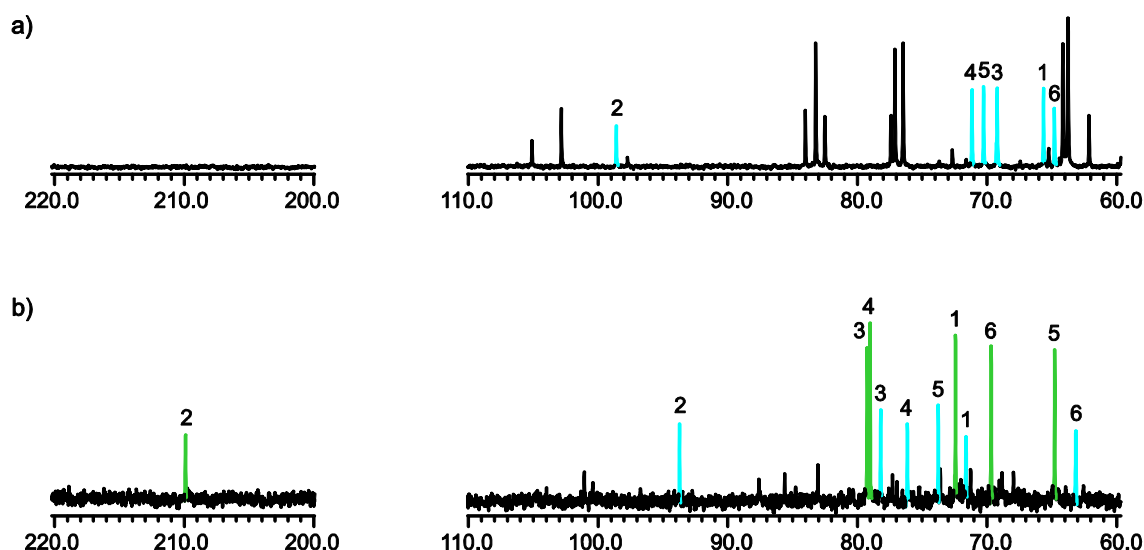


Abbildung 2.43: ^{13}C -NMR-Spektren in DMF. a) D-Fructose, blau dargestellt ist die β -D-Fructopyranose. b) Eine Umsetzung von D-Fructose mit $t\text{Bu}_2\text{Si}(\text{OTf})_2$ im Molverhältnis 1:2, $\text{Si}_2t\text{Bu}_4(\beta\text{-D-Frup1,3;4,5H-4})$ (**52**) ist blau hervorgehoben, die offenkettige Spezies $\text{Si}_2t\text{Bu}_4(\text{D-Fruk1,3;4,6H-4})$ (**51**) in grün.

beiden möglichen Isomere aufgeführt.) Die Kopplungskonstante $^3J_{4,5}$ liegt mit 6.6 Hz bei einem Wert, wie er meistens bei der Ausbildung von Chelatfünfringen beobachtet werden kann. Die Kopplung zwischen den Wasserstoffatomen H3 und H4 mit 8.0 Hz beweist das Vorliegen einer $^2\text{C}_5$ -Sesselkonformation. Eine $^5\text{C}_2$ -Konformation ist aufgrund der axialen Stellung der Hydroxygruppe an C3 für die Ausbildung eines Chelatsechsrings ohnehin unmöglich. Die Ausbildung einer $^{2,5}\text{B}$ -Bootkonformation ist ebenfalls unwahrscheinlich, kann anhand der vorliegenden Kopplungskonstanten aber nicht definitiv ausgeschlossen werden.

Methyl- β -D-fructopyranosid

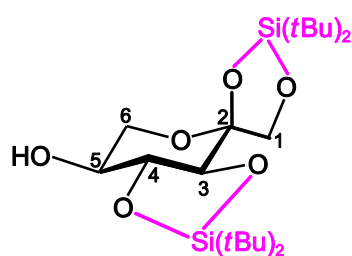
Nachdem mit keiner Ketohexose in einer äquimolaren Umsetzung ein Produkt beobachtet werden kann, wird Methyl- β -D-fructopyranosid mit DTBS-triflat im molaren Verhältnis 1:1 umgesetzt. Nach drei Stunden Reaktionszeit erhält man ein ^{13}C -NMR-Spektrum mit dem Signalsatz einer Produktspezies. Diese wird als $\text{Si}t\text{Bu}_2(\text{Me-}\beta\text{-D-Frup1,3H-2})$ (**53**) identifiziert (s. Abbildung 2.42). Im ^{29}Si -NMR-Spektrum wird ein Signal im Bereich der Chelatsechsringe der Verbindung zugeordnet. Wie bereits beim Produkt der Umsetzung mit freier D-Fructose ist die Ausbildung eines Chelatsechsrings an einer β -Pyranose sterisch nur über die Sauerstoffatome O1 und O3 möglich. Die Signale der Kohlenstoffatome C1 und C3 sind um 1.5 bzw. 5.6 ppm ins Tieffeld verschoben, C2 erfährt eine Hochfeldverschiebung von -3.6 ppm. Auch mit einer an

O2 methylierten β -D-Fructopyranose ist die Ausbildung dieses Chelatsechsrings in der 5C_2 -Sesselkonformation unmöglich. Für **53** wird ein ${}^{2,5}B$ -Boot ebenfalls ausgeschlossen: In einem solchen liegt zwischen H5 und einem der beiden Wasserstoffatome an C6 ein Diederwinkel nahe 180° vor, der eine sehr hohe Kopplungskonstante zur Folge hat. Diese tritt bei **53** nicht auf, es liegt demnach eine 2C_5 -Konformation vor.

Wird Methyl- β -D-fructopyranosid mit DTBS-triflat im molaren Verhältnis 1:2 umgesetzt, erhält man wiederum ein ${}^{13}C$ -NMR-Spektrum mit sieben Signalen einer Produktspezies. Im ${}^{29}Si$ -NMR-Spektrum können zwei Signale dieser Verbindung zugeordnet werden, eines im Bereich der Chelatfünf-, eines im Bereich der Chelatsechsringe. Es wird somit die zu **52** analoge Verbindung $Si_2tBu_4(Me-\beta\text{-D-Frup}_{1,3;4,5H_4})$ (**54**) erhalten. Die CIS-Werte stimmen weitestgehend mit denen von **52** überein, nur C1 weist mit 0.6 ppm eine auffallend geringe Verschiebung ins Tieffeld auf, die für **52** nicht beobachtet werden konnte (siehe Tabelle 2.13). Wie bereits beim monosilylierten Produkt kann auch hier von einer 2C_5 -Konformation ausgegangen werden.

Tabelle 2.13: ${}^{13}C$ -NMR-Verschiebungen von Produkten der Umsetzung von D-Fructose und Methyl- β -D-fructopyranosid mit DTBS-triflat im Vergleich zu den Edukten in DMF. Die Verschiebungen der Kohlenstoffatome, die aufgrund einer Siliciumbindung ihrer benachbarten Sauerstoffatome einen CIS erfahren, sind fett dargestellt. Alle Angaben in ppm.

	C1	C2	C3	C4	C5	C6
D-Fruk	67.3	214.2		72.8	71.5	64.2
51	72.2	209.6	79.0	78.7	64.5	69.4
CIS	4.9	-4.6		5.9	-7.0	5.2
α -D-Frup	65.8	98.6	70.7	71.1	61.8	61.7
52	71.3	93.4	77.9	75.9	73.5	62.9
	5.5	-5.2	7.2	4.8	11.7	1.2
β -D-Frup	64.0	98.9	70.3	71.2	69.2	65.6
52	71.3	93.4	77.9	75.9	73.5	62.9
CIS	7.3	-5.5	7.6	4.7	4.3	-2.7
Me- β -D-Frup	63.2	100.7	70.2	71.4	70.8	64.7
53	64.7	97.1	75.8	68.9	69.7	64.3
CIS	1.5	-3.6	5.6	-2.5	-1.1	-0.4
54	63.8	95.8	78.0	74.9	72.6	62.9
CIS	0.6	-4.9	7.8	3.5	1.8	-1.8



α -L-Sorp 1,2;3,4H₄
(55)

Abbildung 2.44: Das Produkt der Umsetzung von L-Sorbose mit DTBS-triflat.

L-Sorbose

L-Sorbose ist die dritte Ketohexose, die im Rahmen dieser Arbeit umgesetzt wurde. Eine äquimolare Umsetzung mit DTBS-triflat führt auch mit L-Sorbose zur Oxidation der Carbonylgruppe und der Bildung verschiedener Carbonsäuren.

Wird L-Sorbose mit DTBS-triflat im molaren Verhältnis 1:2 umgesetzt, erhält man dagegen nach drei Stunden Reaktionszeit ein ¹³C-NMR-Spektrum mit dem Signalsatz einer Hauptspezies und den wenig intensiven Signalen einer Nebenspezies (Abbildung 2.45 b). Aufgrund der Signallagen handelt es sich bei beiden Produkten um Pyranosen. Im Hauptprodukt liegt die L-Sorbose wie im Edukt als α -Pyranose vor. Die Signale der Kohlenstoffatome C1 bis C4 sind um 3.3 bis 5.7 ppm ins Tieffeld verschoben, im ²⁹Si-NMR-Spektrum können zwei Signale im Bereich der Chelatfünfringe der Verbindung zugeordnet werden. Damit ist Si₂tBu₄(α -L-Sorp1,2;3,4H₄) (55) das Hauptprodukt (s. Abbildung 2.44). α -L-Sorbopyranose liegt im Edukt in einer ²C₅-Konformation vor, da in dieser die Hydroxygruppen sowie die Hydroxymethylgruppe an C2 equatorial stehen. Die Kopplung zwischen H3 und H4 mit einem Wert von 9.6 Hz in 55 zeigt, dass diese Konformation erhalten bleibt. In einer ⁵C₂-Konformation wäre die Ausbildung eines Chelatfünfrings über die Sauerstoffatome O3 und O4 wegen der axialen Stellung der *trans*-ständigen Hydroxygruppen ohnehin nicht möglich. Die Nebenspezies kann infolge der geringen Intensität der Signale nicht zugeordnet werden.

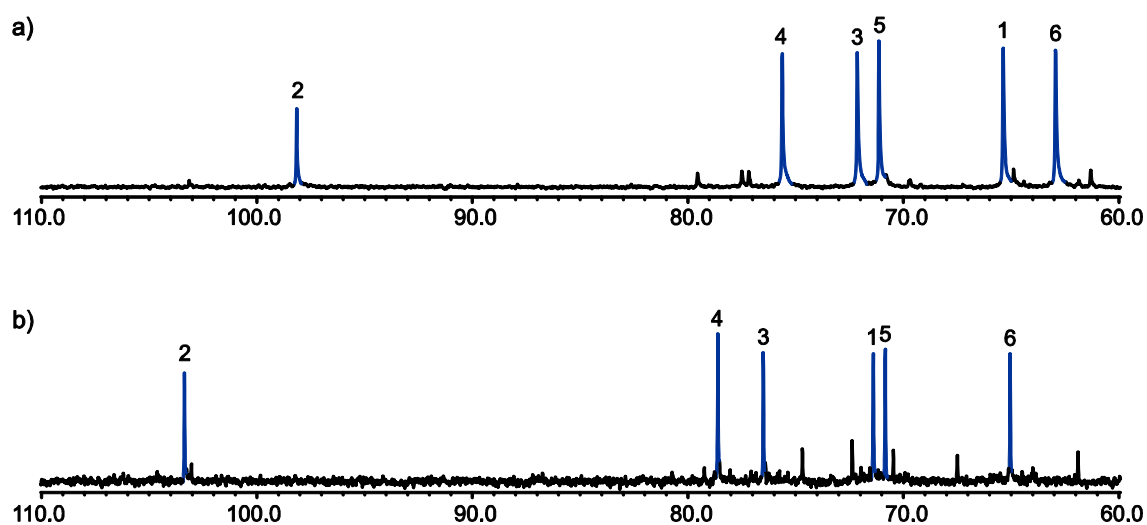


Abbildung 2.45: ^{13}C -NMR-Spektren in DMF. a) L-Sorbose, blau dargestellt ist die α -L-Sorbopyranose. b) Eine Umsetzung von L-Sorbose mit $t\text{Bu}_2\text{Si}(\text{OTf})_2$ im Molverhältnis 1:2, $\text{Si}_2t\text{Bu}_4(\alpha\text{-L-Sorp1,2;3,4H-4})$ (**55**) ist blau hervorgehoben.

Tabelle 2.14: ^{13}C -NMR-Verschiebungen des Produktes der Umsetzung von L-Sorbose mit DTBS-triflat in DMF im Vergleich zum Edukt. Die Verschiebungen der Kohlenstoffatome, die aufgrund einer Siliciumbindung ihrer benachbarten Sauerstoffatome einen CIS erfahren, sind fett dargestellt. Alle Angaben in ppm.

	C1	C2	C3	C4	C5	C6
$\alpha\text{-L-Sorp}$	65.4	98.2	72.1	75.6	71.1	62.9
55	71.1	103.7	76.8	78.9	71.1	65.3
CIS	5.7	5.5	4.7	3.3	0	2.4

2.4 Umsetzungen mit Zuckersäuren

Die häufigste unerwünschte Nebenreaktion bei Umsetzungen von reduzierenden Zuckern mit Metallen ist die Reduktion des Metalls und die gleichzeitige Oxidation der Carbonylgruppe des Zuckers zur Carbonsäure. Wird diese Oxidation gezielt durchgeführt, ist es möglich, je nach Stärke des Oxidationsmittels drei verschiedene Arten von Zuckersäuren zu erhalten, siehe Abbildung 2.46 auf der nächsten Seite. Bei den Aldonsäuren wird die Aldehydgruppe zur Carbonsäure oxidiert, die resultierende Verbindung gehört damit nicht mehr zu den reduzierenden Zuckern. Bei den Alduronsäuren wird die Hydroxygruppe am letzten Kohlenstoffatom der Kette zur Carbonsäure, damit bleiben die Carbonylfunktion und so die reduzierenden Eigenschaften erhalten. Bei den Aldarsäuren schließlich wird sowohl das erste als auch das letzte Kohlenstoffatom der Kette zur Carbonsäure oxidiert, wodurch wiederum ein nicht-reduzierender Zucker entsteht. Alle Zuckersäuren gehen häufig intramolekulare Reaktionen ein, wodurch γ -Lactone (1,4-Lactone, Fünfringe) und δ -Lactone (1,5-Lactone, Sechsringe) entstehen. Durch die Doppelbindung zwischen C1 und O1 steht bei den Aldonsäure-Lactonen im Gegensatz zu den Aldosen und den offenkettigen Aldonsäuren eine Hydroxygruppe weniger für eine Bindung zum Zentralatom zur Verfügung. Zusätzlich unterscheidet sich die Konformation der γ - und δ -Lactone durch die planare Umgebung von C1 von denen der Furanosen und Pyranosen. Aufgrund der Säurestärke der Carboxygruppe ist es bei Zuckersäuren im Gegensatz zu anderen Kohlenhydraten möglich, eine Reaktion des offenkettigen Isomers durch Deprotonierung mit NaOH zu erzwingen. Man erhält dabei das Natrium Salz der jeweiligen Zuckersäure, das Nebenprodukt Wasser muss vor der Umsetzung mit einer Siliciumverbindung vollständig entfernt werden.

Biochemisch betrachtet spielen vor allem die Uronsäuren eine wichtige Rolle; sie sind unter anderem Bestandteile von Polysacchariden wie Pektin und Alginsäure.^[67, 68]

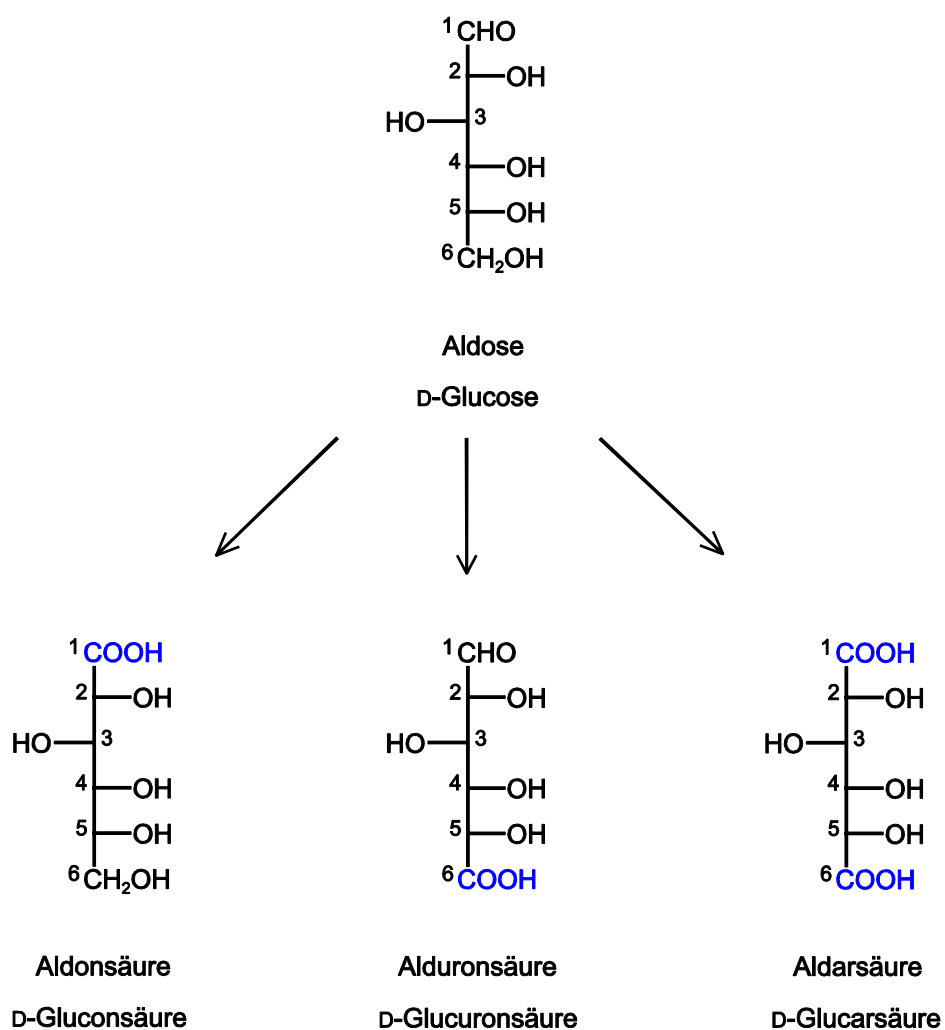


Abbildung 2.46: Einteilung der Zuckersäuren und ihre Ableitung von den Aldosen am Beispiel von D-Glucose. Aldon- und Aldarsäuren weisen keine reduzierenden Eigenschaften mehr auf, da die Aldehydgruppe zur Carboxygruppe oxidiert ist.

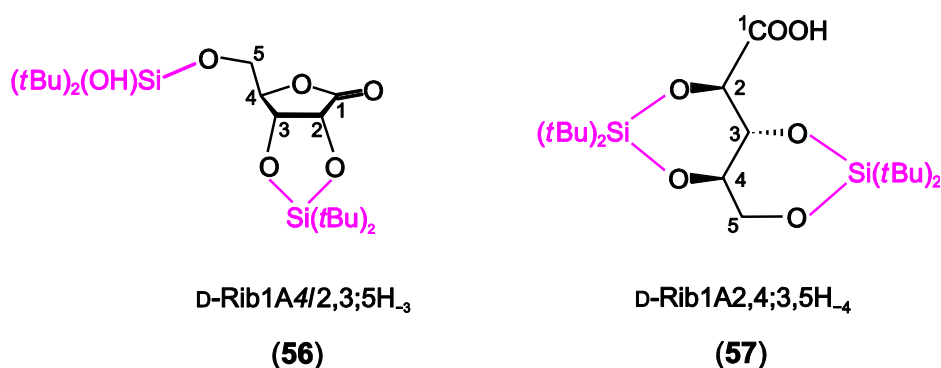


Abbildung 2.47: Die Produkte der Umsetzungen von D-Ribonsäure und Na[Rib1A1H₋₁] mit DTBS-triflat.

2.4.1 Aldonsäuren

D-Ribonsäure

D-Ribonsäure liegt wie alle Zuckersäuren im Edukt als Lacton vor. Wird D-Ribonsäure- γ -lacton mit DTBS-triflat im Molverhältnis 1:2 umgesetzt, erhält man die Signale einer Haupt- und einer Nebenspezies im ^{13}C -NMR-Spektrum. Im ^{29}Si -NMR-Spektrum wird ein Signal im Bereich der Chelatfünfringe bei 21.0 ppm der Hauptspezies zugeordnet. Da bei Lactonen das Sauerstoffatom O1 nicht an der Siliciumbindung beteiligt sein kann, muss der Chelatfünfring über die Sauerstoffatome O2 und O3 gebildet werden. Die Kohlenstoffatome C2 und C3 bestätigen das mit CIS-Werten von 4.9 und 4.0 ppm (s. Tabelle 2.15), sie liegen im selben Bereich wie bei den reduzierenden Zuckern. C1 ist um -3.1 ppm ins Hochfeld verschoben. Auch C5 erfährt mit 4.0 ppm eine Tieffeldverschiebung, die auf eine Siliciumbindung hindeutet. Aufgrund des Überschusses, in dem das Siliciumedukt zugegeben wird, und der mit D-Xylonsäure- γ -lacton erhaltenen Molekülstruktur im Kristall, wird ein weiteres Signal im ^{29}Si -NMR-Spektrum bei -3.3 ppm, das in diesem Bereich auch auf Hydrolyseprodukte hindeuten könnte, dieser Spezies zugeordnet. Damit wird Verbindung **56** als $\text{Si}_2\text{tBu}_4(\text{OH})(\text{D-Rib1A4/2,3;5H}_{-3})$ identifiziert (s. Abbildung 2.47). In einer äquimolaren Umsetzung mit D-Ribose wurde ebenfalls die Ausbildung eines Chelatfünfrings über die Sauerstoffatome O2 und O3 beobachtet (siehe $\text{Si}(\text{tBu})_2(\beta\text{-D-Ribf2,3H}_{-2})$ (**6**) in Kapitel 2.2.2 auf Seite 20). Im Gegensatz zu **6** ist für die Bildung von **56** das Arbeiten unter Ausschluss von Luftfeuchtigkeit nicht nötig. Nach 24 Stunden sind die Spektren der Reaktionslösungen fast identisch, siehe Abbildung 2.48 auf der nächsten Seite.

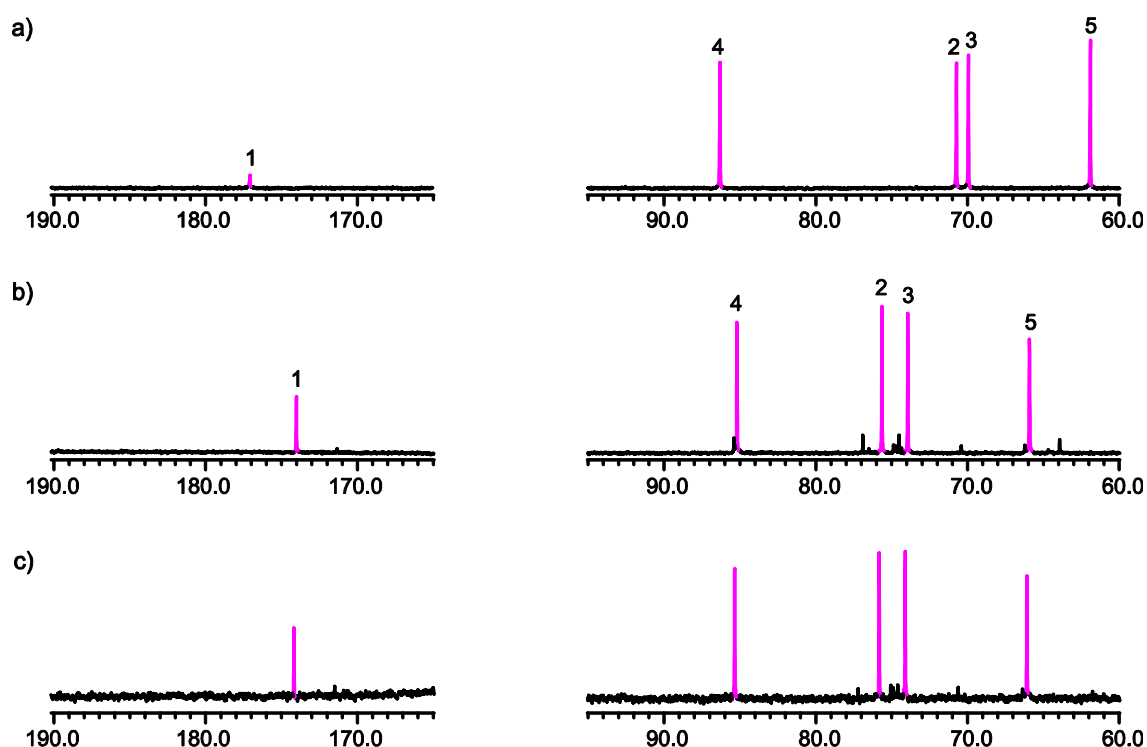


Abbildung 2.48: ^{13}C -NMR-Spektren in DMF. a) D-Ribonsäure- γ -lacton in pink dargestellt. b) Eine Umsetzung von D-Ribonsäure- γ -lacton mit $t\text{Bu}_2\text{Si}(\text{OTf})_2$ im Molverhältnis 1:2, $\text{Si}t\text{Bu}_2(\text{D-Rib1A4/2,3H}_{-2})$ (**56**) ist pink hervorgehoben. c) Eine zu b) äquivalente Umsetzung jedoch ohne Ausschluss von Luftfeuchtigkeit, es entsteht ebenfalls **56**.

Bei einer Umsetzung von $\text{Na}[\text{Rib1A1H}_{-1}]$ mit DTBS-triflat im Molverhältnis 1:2 erhält man dagegen ein ^{13}C -NMR-Spektrum mit einer Hauptspezies und mindestens drei Nebenspezies. Der Hauptspezies können im ^{29}Si -NMR-Spektrum zwei Signale im Bereich der Chelatsechsringe bei -6.2 und -6.7 ppm zugeordnet werden. Aufgrund der Disilylierung des Produktes muss dieses offenkettig vorliegen, womit sich $\text{Si}_2(t\text{Bu})_4(\text{D-Rib1A2,4;3,5H}_{-4})$ (**57**) identifizieren lässt. Hier wurde das entsprechende Produkt $\text{Si}_2(t\text{Bu})_4(\text{D-Rib2,4;3,5H}_{-4})$ (**9**) mit D-Ribose erhalten. Die CIS-Werte fallen für C3 und C4 mit jeweils 0.5 ppm sehr gering aus, was wiederum dadurch zu erklären ist, dass diese Kohlenstoffatome nicht nur siliciumbindende Sauerstoffatome binden, sondern auch Teil des jeweils anderen Chelatsechsrings sind. Die starke Verschiebung von C1 um -5.9 ppm ins Hochfeld kann dadurch erklärt werden, dass im Edukt das Natriumsalz der Ribonsäure vorliegt, im Produkt sollte die Carboxygruppe angesichts der stark sauren Reaktionsbedingungen wieder protoniert sein.

Tabelle 2.15: ^{13}C -NMR-Verschiebungen von Produkten der Umsetzungen von D-Ribonsäure- γ -lacton und $\text{Na}[\text{Rib1A1H}_{-1}]$ mit DTBS-triflat im Vergleich zu den Edukten in DMF. Die Verschiebungen der Kohlenstoffatome, die aufgrund einer Siliciumbindung ihrer benachbarten Sauerstoffatome einen CIS erfahren, sind fett dargestellt. Alle Angaben in ppm.

	C1	C2	C3	C4	C5
Rib1A4/	177.1	70.7	69.9	86.3	61.9
56	174.0	75.6	73.9	85.2	65.9
CIS	-3.1	4.9	4.0	-1.1	4.0
Rib1A	177.1	75.7	74.5	71.7	64.2
57	171.2	77.9	75.0	72.2	68.6
CIS	-5.9	2.2	0.5	0.5	4.0

D-Arabinonsäure

Wird D-Arabinonsäure- γ -lacton mit DTBS-triflat im molaren Verhältnis 1:2 umgesetzt, erhält man ein ^{13}C -NMR-Spektrum mit den Signalen einer Spezies. Der Vergleich mit dem Eduktspektrum zeigt Verschiebungen für die Kohlenstoffatome C3 und C5 um 5.6 bzw. 5.5 ppm ins Tieffeld und gleichzeitig einen CIS-Wert von -6.5 ppm für C4, weshalb ein Chelatsechsring über C3 und C5 angenommen wird (siehe Tabelle 2.16). Mit einer Verschiebung von -3.2 ppm für C2 kann trotz des Siliciumüberschusses nicht von der Bindung eines $t\text{Bu}_2\text{Si}(\text{OH})$ -Fragments ausgegangen werden, auch wenn es anhand des ^{29}Si -NMR-Spektrums nicht ausgeschlossen werden kann. Verbindung **58** wird somit als $\text{Si}t\text{Bu}_2(\text{D-Ara1A4/3,5H}_{-2})$ identifiziert (Abbildung 2.49). Im ^{29}Si -NMR-Spektrum wird ein Signal bei -3.0 ppm **58** zugeordnet. Dieses Produkt kann nur unter Ausschluss von Luftfeuchtigkeit erhalten werden, was ebenfalls auf das Fehlen einer $t\text{Bu}_2\text{Si}(\text{OH})$ -Einheit hindeutet. **58** wurde bereits 1999 von CARRETERO *et al.* unter ähnlichen Bedingungen hergestellt.^[69] Auch die Autoren gehen trotz eines Überschusses an $t\text{Bu}_2\text{Si}(\text{OTf})_2$ von der Bildung nur eines Chelatrings aus und geben an, **58** unter Zugabe von Wasser aufgearbeitet zu haben.

Wird stattdessen $\text{Na}[\text{Ara1A1H}_{-1}]$ mit DTBS-triflat im Molverhältnis 1:2 umgesetzt, erhält man innerhalb eines Tages farblose Stäbchen von $\text{Si}_2t\text{Bu}_4(\text{D-Ara1A2,4;3,5H}_{-4})$ (**59**) aus der farblosen Reaktionslösung. **59** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1$ mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle, Abbildung 2.50 zeigt die ORTEP-Darstellung eines Moleküls. Die D-Arabinonsäure liegt wie eingesetzt offenkettig vor, zwei Chelatsechsringe binden über die

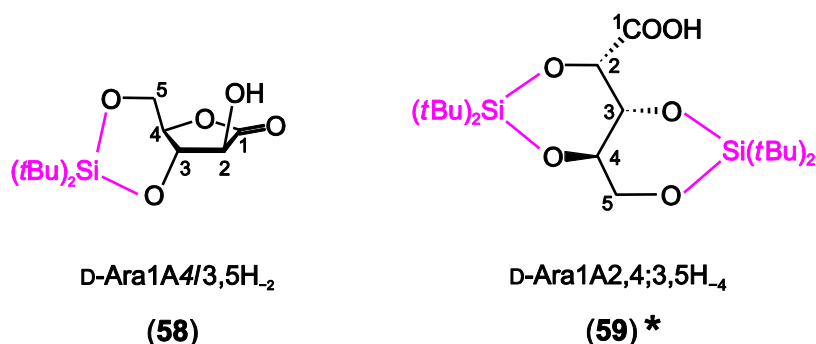


Abbildung 2.49: Die Produkte der Umsetzungen von D-Arabinonsäure und $\text{Na[Ara1A1H}_{-1}]$ mit DTBS-triflat.

Sauerstoffatome O2/O4 und O3/O5. Aufgrund der hohen Konzentration an Trifluormethansulfonsäure in der Lösung liegt nicht mehr das Natriumsalz vor, die Carboxyfunktion ist protoniert und bildet eine Wasserstoffbrückenbindung zu einem Lösungsmittelmolekül (DMF) aus. Die CIS-Werte bezogen auf das Natriumsalz in DMF können nur schwer nach den an reduzierenden Zuckern aufgestellten Beobachtungen interpretiert werden. Die starke Hochfeldverschiebung von C1 ist durch die Protonierung zu erklären, für C2 und C5 wären CIS-Werte von etwa 5 ppm zu erwarten. C5 ist um 3.1 ppm tieffeldverschoben, C2 um nur 1.2 ppm. CIS-Werte für C3 und C4 sind schwer vorhersagbar, beide sollten aufgrund der Siliciumbindung von O3 und O4 eine Tieffeldverschiebung erfahren, gleichzeitig aber wegen der Lage innerhalb eines Chelatsechsrings hochfeldverschoben sein. Mit 1.9 und -3.7 ppm liegen damit beide im möglichen Bereich. Im ^{29}Si -NMR-Spektrum können zwei Signale im typischen Chelatsechsringbereich bei -7.3 und -7.5 ppm der Verbindung zugeordnet werden.

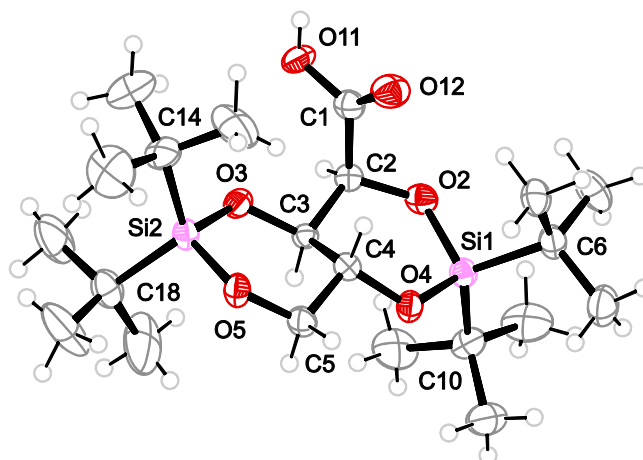
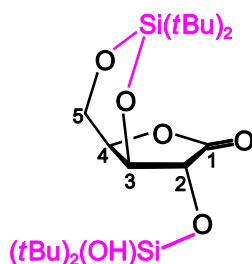


Abbildung 2.50: ORTEP-Darstellung von $\text{Si}_2(\text{tBu})_4(\text{D-Ara1A2,4;3,5H-4})\cdot\text{DMF}$ (**59**) im Kristall. Dargestellt sind thermische Ellipsoide mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Das auskristallisierte DMF ist der Übersichtlichkeit halber nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen in Å und Winkel in Grad: Si1-O2 1.654(5), Si1-O4 1.644(5), Si1-C6 1.883(7), Si1-C10 1.900(8), Si2-O3 1.646(5), Si2-O5 1.650(5), Si2-C14 1.894(8), Si2-C18 1.880(8), O2-Si1-O4 -105.8(2), C6-Si1-C10 116.8(4), C2-O2-Si1 127.0(4), C4-O4-Si1 121.6(4), O3-Si2-O5 106.1(2), C14-Si2-C18 -117.9(4), C3-O3-Si2 124.3(4), C5-O5-Si2 122.6(4), C2-C3-C4-C5 176.8(6).

Tabelle 2.16: ^{13}C -NMR-Verschiebungen von Produkten der Umsetzungen von D-Arabinonsäure- γ -lacton und $\text{Na}[\text{Ara1A1H-1}]$ mit DTBS-triflat im Vergleich zu den Edukten in DMF. Die Verschiebungen der Kohlenstoffatome, die aufgrund einer Siliciumbindung ihrer benachbarten Sauerstoffatome einen CIS erfahren, sind fett dargestellt. Alle Angaben in ppm.

	C1	C2	C3	C4	C5
Ara1A4/	175.3	75.3	73.9	82.5	60.6
58	171.9	72.1	79.5	76.0	66.1
CIS	-3.4	-3.2	5.6	-6.5	5.5
Ara1A	180.8	74.2	72.7	72.7	64.0
59	172.4	75.4	74.6	69.0	67.1
CIS	-8.4	1.2	1.9	-3.7	3.1



D-Xyl1A4/2;3,5H₃
(60) *

Abbildung 2.51: Das Produkt der Umsetzungen von D-Xylonsäure- γ -lacton und Na[Xyl1A1H₋₁] mit DTBS-triflat.

D-Xylonsäure

Wird D-Xylonsäure- γ -lacton mit DTBS-triflat im molaren Verhältnis 1:2 umgesetzt, erhält man ein ^{13}C -NMR-Spektrum mit einer Spezies. Für C2, C3 und C5 ergeben sich CIS-Werte zwischen 1.9 und 2.3 ppm, während C4 eine Verschiebung ins Hochfeld um -5.1 ppm erfährt, siehe Tabelle 2.17. Im ^{29}Si -NMR-Spektrum werden zwei Signale bei -3.6 ppm und -7.1 ppm der Verbindung zugeordnet, wobei ersteres in einem Bereich liegt, in dem nicht zweifelsfrei von etwaigen Hydrolyseprodukten unterschieden werden kann. Arbeiten ohne Ausschluss von Luftfeuchtigkeit führt zu einem identischen ^{13}C -NMR-Spektrum, im ^{29}Si -NMR-Spektrum treten neben den Produktsignalen nur noch die Signale monomerer Hydrolyseprodukte auf.

Wird stattdessen Na[Xyl1A1H₋₁] mit DTBS-triflat im molaren Verhältnis 1:2 umgesetzt, können in den Spektren eine Vielzahl von Signalen beobachtet werden. Die fünf intensivsten entsprechen denen des Produktes aus den Umsetzungen des D-Xylonsäure- γ -lactons. Innerhalb von drei Monaten wird $\text{Si}_2\text{tBu}_4(\text{OH})(\text{D-Xyl1A4/2;3,5H}_3)$ (**60**) kristallin erhalten. Ein Wiederauflösen der Kristalle zeigt, dass es sich bei **60** um das (Haupt-)Produkt sämtlicher Umsetzungen handelt. **60** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe *P*1 mit drei Formeleinheiten in der Elementarzelle, Abbildung 2.52 zeigt die ORTEP-Darstellung eines Moleküls.

Zusätzlich zu einem Chelatsechsring über die Sauerstoffatome O3 und O5 bindet eine weitere tBu_2Si -Einheit über nur ein Sauerstoffatom an das Lacton. Die vierte Stelle am Siliciumzentralatom ist durch eine Hydroxygruppe besetzt, die eine Wasserstoffbrückenbindung zu einem Lösungsmittelmolekül (DMF) ausbildet. Ähnliche Produkte werden mit methylierten Aldosen erhalten, siehe Abschnitt 2.2, jedoch mit keinem reduzierenden Zucker.

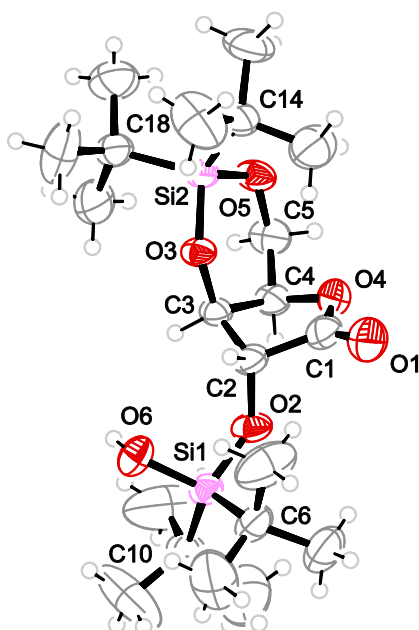


Abbildung 2.52: ORTEP-Darstellung von $\text{Si}_2\text{tBu}_4(\text{OH})(\text{D-Xyl1A4/2;3,5H-3})$ (**60**) im Kristall. Dargestellt sind thermische Ellipsoide mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Das auskristallisierte DMF ist der Übersichtlichkeit halber nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen in Å und Winkel in Grad: Si1-O2 1.651(3), Si1-O6 1.627(2), Si1-C6 1.873(4), Si1-C10 1.882(4), Si2-O3 1.644(2), Si2-O5 1.633(3), Si2-C14 1.871(4), Si2-C18 1.870(4), O2-Si1-O6 $-107.84(13)$, C6-Si1-C10 $118.11(18)$, C2-O2-Si1 $122.6(2)$, O3-Si2-O5 $-105.87(12)$, C14-Si2-C18 $-117.78(17)$, C3-O3-Si2 $125.1(2)$, C5-O5-Si2 $122.8(2)$.

Zweites, symmetrieunabhängiges Molekül: Si1-O2 1.644(3), Si1-O6 1.616(3), Si1-C6 1.866(5), Si1-C10 1.866(5), Si2-O3 1.642(2), Si2-O5 1.630(3), Si2-C14 1.883(5), Si2-C18 1.872(4), O2-Si1-O6 $-109.77(15)$, C6-Si1-C10 $-118.7(2)$, C2-O2-Si1 $126.4(2)$, O3-Si2-O5 $-106.28(13)$, C14-Si2-C18 $-117.7(2)$, C3-O3-Si2 $125.7(2)$, C5-O5-Si2 $122.4(2)$.

Drittes, symmetrieunabhängiges Molekül: Si1-O2 1.646(3), Si1-O6 1.626(3), Si1-C6 1.865(5), Si1-C10 1.887(4), Si2-O3 1.644(2), Si2-O5 1.628(3), Si2-C14 1.876(5), Si2-C18 1.862(4), O2-Si1-O6 $-108.32(14)$, C6-Si1-C10 $118.6(2)$, C2-O2-Si1 $122.3(2)$, O3-Si2-O5 $-105.83(13)$, C14-Si2-C18 $-118.0(2)$, C3-O3-Si2 $124.3(2)$, C5-O5-Si2 $123.6(2)$.

Tabelle 2.17: ^{13}C -NMR-Verschiebungen des Produktes der Umsetzung von D-Xylonsäure- γ -lacton mit DTBS-triflat im Vergleich zum Edukt in DMF. Die Verschiebungen der Kohlenstoffatome, die aufgrund einer Siliciumbindung ihrer benachbarten Sauerstoffatome einen CIS erfahren, sind fett dargestellt. Alle Angaben in ppm.

	C1	C2	C3	C4	C5
Xyl1A4/	176.3	74.8	73.9	81.2	60.0
60	173.0	77.0	76.2	76.1	61.9
CIS	-3.3	2.2	2.3	-5.1	1.9

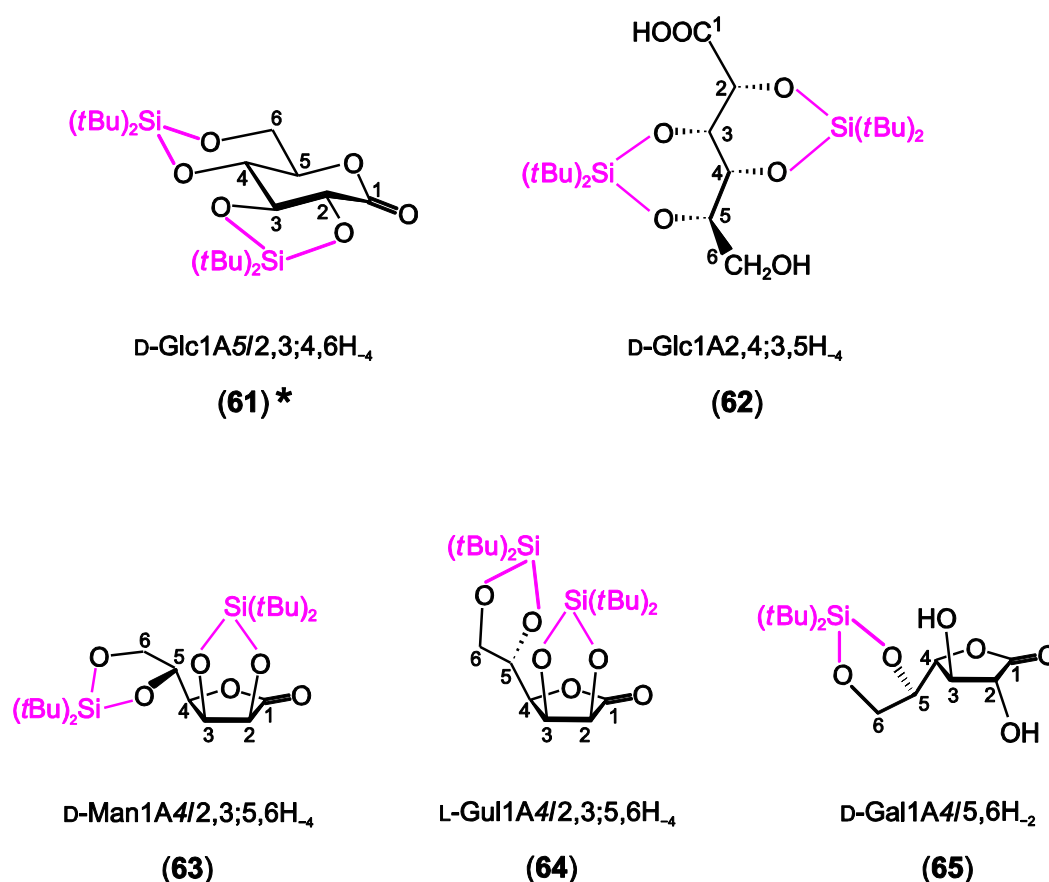


Abbildung 2.53: Die Produkte der Umsetzungen von D-Gluconsäure- δ -lacton, Na[Glc1A1H₋₁], D-Mannonsäure- γ -lacton, L-Gulonsäure- γ -lacton und D-Galactonsäure- γ -lacton mit DTBS-triflat.

D-Gluconsäure

Wird D-Gluconsäure- δ -lacton mit DTBS-triflat im molaren Verhältnis 1:2 umgesetzt, erhält man nach drei Stunden Reaktionszeit ein ^{13}C -NMR-Spektrum mit nur einem Signal im relevanten Bereich bei etwa 66 ppm. Zwischen 70 und 80 ppm können weitere Signale, die sich kaum vom Untergrund abheben, erahnt werden. Aus demselben Ansatz können innerhalb von sieben Tagen farblose Kristalle von $\text{Si}_2\text{tBu}_4(\text{D-Glc1A5/2,3;4,6H}_{-4})$ (**61**) erhalten werden. Deren Ausbeute ist jedoch so gering, dass keine weitere Analytik durchgeführt werden kann. **61** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1$ mit 4 Formeleinheiten in der Elementarzelle, Abbildung 2.54 zeigt die ORTEP-Darstellung eines Moleküls im Kristall. Wie bereits mit Methyl- α -D-glucopyranosid tritt hier wiederum eine Verbindung eines Glucosederivates auf, in der ein Chelatfünfring über die *trans*-ständigen Hydroxygruppen an C2 und C3 ausgebildet wird. Die

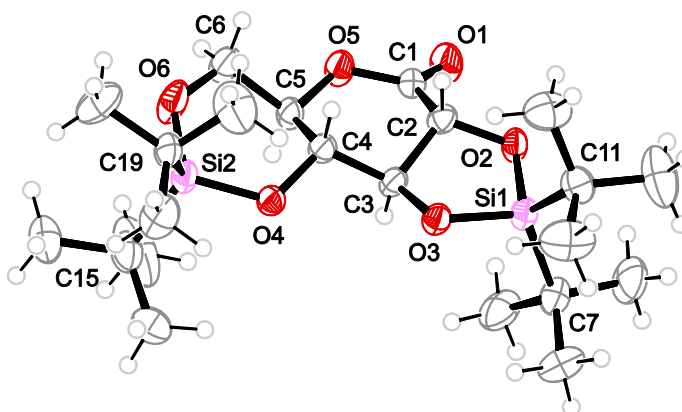


Abbildung 2.54: ORTEP-Darstellung von $\text{Si}_2\text{tBu}_4(\text{D-Glc1A5/2,3;4,6H-4})$ (**61**) im Kristall. Dargestellt sind thermische Ellipsoide mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Dargestellt ist eines der beiden Moleküle der asymmetrischen Einheit. Ausgewählte Bindungslängen in Å und Winkel in Grad: Si1-O2 1.674(2), Si1-O3 1.666(2), Si1-C7 1.883(3), Si1-C11 1.875(4), Si2-O4 1.659(2), Si2-O6 1.631(2), Si2-C15 1.872(4), Si2-C19 1.884(3), O2-Si1-O3 $-97.28(10)$, C7-Si1-C11 $-118.98(15)$, C2-O2-Si1 $107.07(16)$, C3-O3-Si1 $108.15(16)$, O4-Si2-O6 $-105.57(11)$, C15-Si2-C19 $117.39(15)$, C4-O4-Si2 $119.98(18)$, C6-O6-Si2 $128.00(19)$, O2-C2-C3-O3 $41.2(3)$.

Zweites, symmetrieunabhängiges Molekül: Si1-O2 1.669(2), Si1-O3 1.675(2), Si1-C7 1.877(3), Si1-C11 1.880(3), Si2-O4 1.652(2), Si2-O6 1.645(2), Si2-C15 1.880(3), Si2-C19 1.880(4), O2-Si1-O3 $97.50(10)$, C7-Si1-C11 $118.36(14)$, C2-O2-Si1 $107.15(17)$, C3-O3-Si1 $108.14(17)$, O4-Si2-O6 $-106.13(11)$, C15-Si2-C19 $-118.78(17)$, C4-O4-Si2 $119.80(17)$, C6-O6-Si2 $125.17(18)$, O2-C2-C3-O3 $40.6(3)$.

Bildung eines Chelatsechsrings über das Sauerstoffatom O4 und die exocyclische Hydroxymethylgruppe am δ -Lacton entspricht den Chelatsechsringen, die bei den pyranoiden Verbindungen sämtlicher Aldohexosen beobachtet werden konnten.

Stellt man aus D-Gluconsäure- δ -lacton und NaOH zunächst $\text{Na}[\text{Glc1A1H}_{-1}]$ her und setzt dieses mit der doppelten Molmenge DTBS-triflat um, erhält man ein ^{13}C -NMR-Spektrum mit zwei Signalsätzen. Das Nebenprodukt kann freiem D-Gluconsäure- γ -lacton zugeordnet werden, beim Hauptprodukt handelt es sich um offenkettige D-Gluconsäure, gebunden von zwei tBu_2Si -Einheiten. Dabei werden zwei Chelatsechsringe ausgebildet, was dadurch deutlich wird, dass im ^{29}Si -NMR-Spektrum zwei Signale bei -5.3 und -5.5 ppm auftreten. Aufgrund der fünf freien Hydroxygruppen an offenkettiger Gluconsäure könnte damit sowohl $\text{Si}_2\text{tBu}_4(\text{D-Glc1A2,4;3,5H}_{-4})$ als auch $\text{Si}_2\text{tBu}_4(\text{D-Glc1A3,5;4,6H}_{-4})$ entstanden sein. Obwohl keine Zuordnung der Signale mittels 2D-NMR-Spektroskopie möglich ist, kann von der Bildung von $\text{Si}_2\text{tBu}_4(\text{D-Glc1A2,4;3,5H}_{-4})$ (**62**) ausgegangen werden: Ein Signal im ^{13}C -NMR-Spektrum des Produktes liegt bei 62.9 ppm. Dieser Wert ist nach Vergleich mit den Eduktwerten nur für C6 von **62** erklärbar, der CIS-Wert liegt bei -0.4 ppm. Für $\text{Si}_2\text{tBu}_4(\text{D-Glc1A3,5;4,6H}_{-4})$ müsste dieses Signal einem anderen Kohlenstoffatom zugeordnet werden, da für C6 eine Tieffeldverschiebung auftreten müsste. Durch die Disilylierung ist jedoch für kein anderes Kohlenstoffatom ein CIS-

Wert von mindestens -7 ppm zu erwarten, da die mittleren Kohlenstoffatome der Chelatsechsringe jeweils zusätzlich ein Sauerstoffatom des anderen Chelatrings binden.

Tabelle 2.18: ^{13}C -NMR-Verschiebungen der Produkte der Umsetzungen von D-Mannonsäure- γ -lacton, L-Gulonsäure- γ -lacton und D-Galactonsäure- γ -lacton mit DTBS-triflat im Vergleich zu den Edukten in DMF. Die Verschiebungen der Kohlenstoffatome, die aufgrund einer Siliciumbindung ihrer benachbarten Sauerstoffatome einen CIS erfahren, sind fett dargestellt. Alle Angaben in ppm.

	C1	C2	C3	C4	C5	C6
D-Man1A4/	176.7	71.9	69.1	78.8	69.1	64.0
63	173.9	74.6	75.4	81.6	72.0	66.5
CIS	-2.8	2.7	6.3	2.8	2.9	2.5
L-Gul1A4/	176.6	71.8	71.4	81.4	70.8	63.1
64	174.5	75.0	75.2	83.2	75.5	65.9
CIS	-2.1	3.2	3.8	1.8	4.7	2.8
D-Gal1A4/	175.3	75.3	73.9	80.4	69.6	63.2
65	172.6	77.0	74.3	80.8	73.7	65.3
CIS	-2.7	1.7	0.4	0.4	4.1	2.1

D-Mannonsäure

Bei einer Umsetzung von D-Mannonsäure- γ -lacton mit DTBS-triflat im molaren Verhältnis 1:2 erhält man ein ^{13}C -NMR-Spektrum mit dem Signalsatz eines Produktes. Werden die Signale durch 2D-NMR-Spektroskopie den einzelnen Kohlenstoffatomen zugeordnet, erhält man positive CIS-Werte für die Signale der Kohlenstoffatome C2 bis C6, das Signal von C1 ist ins Hochfeld verschoben (Tabelle 2.18). In Kombination mit zwei Signalen im ^{29}Si -NMR-Spektrum bei 23.6 und 17.8 ppm, die zwei Chelatfünfringe anzeigen, wird die Verbindung als $\text{Si}_2\text{tBu}_4(\text{D-Man1A4/2,3;5,6H}_{-4})$ (**63**) identifiziert (s. Abbildung 2.53). Die Ausbildung des Chelatfünfrings über die Sauerstoffatome O2 und O3 wird zudem durch eine Kopplungskonstante $^3J_{2,3}$ von 5.8 Hz bestätigt, in dieser Größenordnung liegt sie in fast allen Verbindungen bei Ausbildung eines Chelatfünfrings.

Wird dieselbe Umsetzung ohne Ausschluss von Luftfeuchtigkeit durchgeführt, erhält man ebenfalls ein ^{13}C -NMR-Spektrum mit nur einer Produktspezies, **63**. Verschiedene

Aufarbeitungsmethoden führten jedoch innerhalb von Tagen zur Kristallisation von $t\text{Bu}_2\text{Si}(\text{OH})_2$.

Eine Umsetzung des Natriumsalzes der D-Mannonsäure führt nicht zu auswertbaren NMR-Spektren.

L-Gulonsäure

Die Umsetzung von L-Gulonsäure- γ -lacton mit DTBS-triflat im molaren Verhältnis 1:2 ergibt ein ^{13}C -NMR-Spektrum mit sechs Signalen im relevanten Bereich. Nach Zuordnung der Signale mittels 2D-NMR-Spektroskopie können positive CIS-Werte für die Kohlenstoffatome C2 bis C6 und eine Hochfeldverschiebung für C1 festgestellt werden, siehe Tabelle 2.18. Im ^{29}Si -NMR-Spektrum können zwei Signale im Bereich der Chelatfünfringe bei 23.8 und 19.4 ppm der Spezies zugeordnet werden, womit Verbindung **64** als $\text{Si}_2t\text{Bu}_4(\text{L-Gul1A4/2,3;5,6H}_{-4})$ identifiziert wird (Abbildung 2.53). Auch hier weist die $^3J_{2,3}$ -Kopplung mit 6.1 Hz einen für Chelatfünfringe typischen Wert auf.

Wie bereits mit D-Mannonsäure- γ -lacton wird auch **64** ebenfalls ohne Arbeiten unter Ausschluss von Luftfeuchtigkeit erhalten. Jedoch führen wiederum verschiedene Aufarbeitungsmethoden zur Bildung von $t\text{Bu}_2\text{Si}(\text{OH})_2$.

Bei einer Umsetzung des Natriumsalzes der L-Gulonsäure mit DTBS-triflat tritt im ^{29}Si -NMR-Spektrum ein Signal auf, das $t\text{Bu}_2\text{Si}(\text{OH})_2$ zuzuordnen ist, im ^{13}C -NMR-Spektrum sind die Signale des γ - und des δ -Lactons der L-Gulonsäure zu sehen.

D-Galactonsäure

Wird D-Galactonsäure- γ -lacton mit DTBS-triflat im molaren Verhältnis 1:2 umgesetzt, erhält man ein ^{13}C -NMR-Spektrum mit nur einem Signalsatz. Durch Zuordnung der Signale mittels 2D-NMR-Spektroskopie können positive CIS-Werte für die Kohlenstoffatome C2 bis C6 bestimmt werden, wobei C3 und C4 um jeweils nur 0.4 ppm verschoben sind. Ein Signal im ^{29}Si -NMR-Spektrum bei 18.2 ppm zeigt die Bildung eines Chelatfünfrings an. Aufgrund der CIS-Werte und der *trans*-Stellung der Hydroxygruppen an C2/C3 mit einer $^3J_{2,3}$ -Kopplung von 8.8 Hz kann damit von der Bildung von $\text{Si}t\text{Bu}_2(\text{D-Gal1A4/5,6H}_{-2})$ (**65**) ausgegangen werden. Die zusätzliche Bindung einer $t\text{Bu}_2(\text{OH})\text{Si}$ -Gruppe an O2 kann jedoch nicht ausgeschlossen werden, da im ^{29}Si -NMR-Spektrum ein Signal bei -4.2 ppm unter Umständen ebenfalls **65** zugeordnet werden kann.

Bei einer Umsetzung ohne Ausschluss von Luftfeuchtigkeit sind im ^{13}C -NMR-Spektrum ebenfalls die Signale von **65** als Hauptspezies zu erkennen, zusätzlich ist ein weiterer Signalsatz zu sehen, der jedoch keiner Produktspezies zugeordnet werden kann.

Wird stattdessen das Natriumsalz der D-Galactonsäure umgesetzt, erhält man sowohl mit als auch ohne Ausschluss von Luftfeuchtigkeit NMR-Spektren, deren Signale $t\text{Bu}_2\text{Si}(\text{OH})_2$ und D-Galactonsäure- γ -lacton zugeordnet werden können.

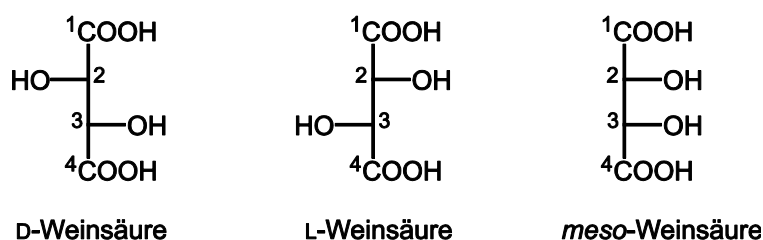
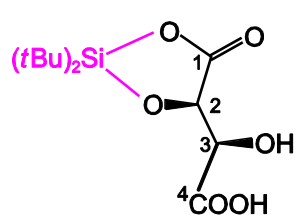


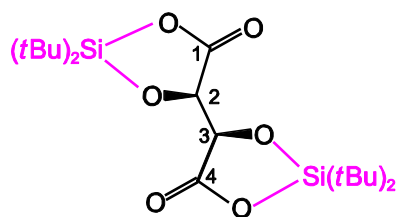
Abbildung 2.55: Die drei Formen der Weinsäure. In der D-Form sind beide Stereozentren *S*-, in der L-Form *R*-konfiguriert. Durch die *meso*-Form kann eine waagrechte Spiegelebene gelegt werden, ein Stereozentrum ist *R*-, das andere *S*-konfiguriert.

2.4.2 Weinsäuren

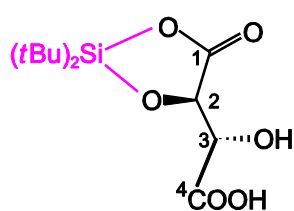
Weinsäuren sind natürlich vorkommende Aldarsäuren. Es existieren drei Isomere. Die D- und die L-Weinsäure, bei welchen die beiden Hydroxygruppen in der FISCHER-Projektion auf unterschiedlichen Seiten stehen, und die *meso*-Weinsäure, bei der die beiden Hydroxygruppen zur selben Seite zeigen (Abbildung 2.55). Damit können D- und L-Weinsäure auch als Threarsäuren bezeichnet und formal von der Threose abgeleitet werden. Die *meso*-Weinsäure, Erythrarsäure, leitet sich entsprechend von der Erythrose ab. Die Umsetzungen mit den Weinsäuren wurden vor allem als Vorarbeit für die spätere Analyse verschiedener Versuche mit *N*-Acetylneuraminsäure (siehe Kapitel 2.6) unternommen. Nachdem sich bei den reduzierenden Zuckern eine Vorliebe des Silicium(IV) für basischere Hydroxygruppen gezeigt hatte, sollte sich mit den Weinsäuren herausstellen, inwieweit eine Bindung über acide Sauerstoffatome möglich ist.

L-Tart1,2H₂

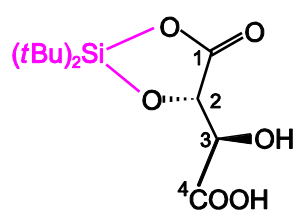
(66b)

L-Tart1,2:3,4H₄

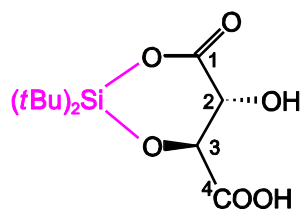
(67b) *

*meso*-Tart1,2H₂

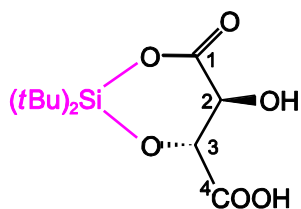
(68a)

*meso*-Tart1,2H₂

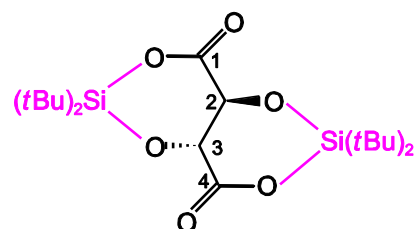
(68b)

*meso*-Tart1,3H₂

(68c)

*meso*-Tart1,3H₂

(68d)

*meso*-Tart2,3:4,6H₄

(69) *

Abbildung 2.56: Die (möglichen) Produkte der Umsetzungen von L-Weinsäure und *meso*-Weinsäure mit DTBS-triflat.

D-, L- und *rac*-Weinsäure

Im Folgenden wird nur die L-Weinsäure diskutiert, solange es sich um Ergebnisse in Lösung handelt, da diese für D-, L- und *rac*-Weinsäure äquivalent sind.

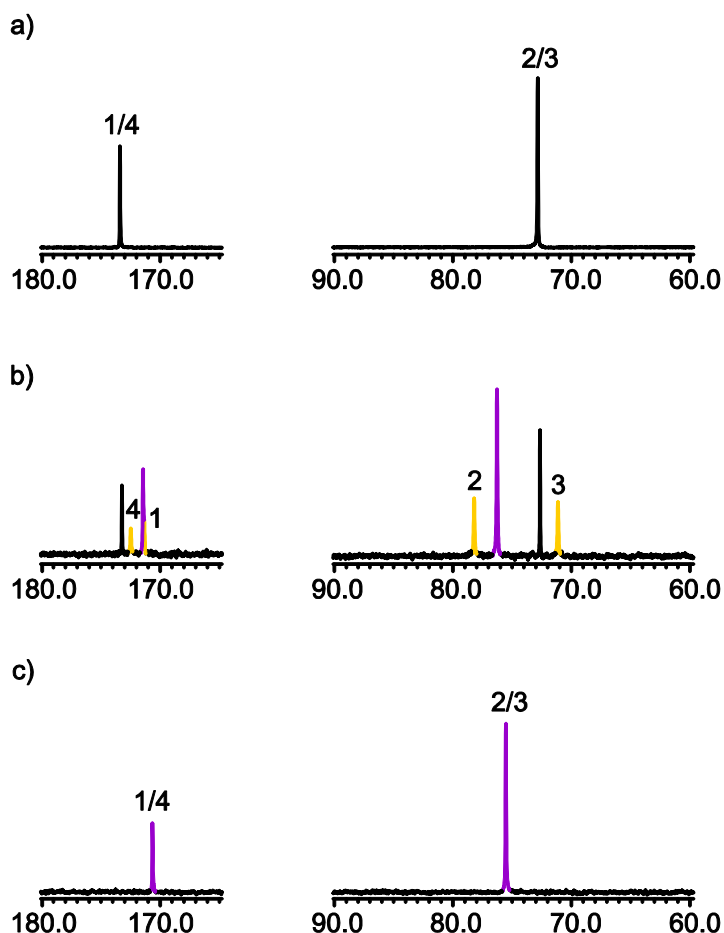


Abbildung 2.57: ^{13}C -NMR-Spektren in DMF. a) L-Weinsäure. b) Eine äquimolare Umsetzung von L-Weinsäure mit $t\text{Bu}_2\text{Si}(\text{OTf})_2$, $\text{Si}(t\text{Bu})_2(\text{L-Tart1,2H-}_2)$ (**66b**) ist gelb, $\text{Si}_2t\text{Bu}_4(\text{L-Tart1,2;3,4H-}_4)$ (**67b**) lila hervorgehoben. c) Eine Umsetzung von L-Weinsäure mit $t\text{Bu}_2\text{Si}(\text{OTf})_2$ im Molverhältnis 1:2, es entsteht quantitativ **67b**.

Wird L-Weinsäure mit DTBS-triflat im molaren Verhältnis 1:1 umgesetzt, entsteht eine klare, farblose Lösung. Das ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt je vier Signale im Bereich der Carboxy- und der alkoholischen Kohlenstoffatome (s. Abbildung 2.57 b). Durch die Intensitätsunterschiede und 2D-NMR-Spektroskopie können diese drei verschiedenen Verbindungen zugeordnet werden. Neben noch vorhandenem Edukt können zwei Produktspezies identifiziert werden. Dem einen werden vier Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum und ein Signal im ^{29}Si -NMR-Spektrum im Chelatfünfringbereich zugeordnet. Hier sind also die beiden Carboxy- und die beiden Hydroxy-Kohlenstoffatome nicht mehr äquivalent, als Produkt ergibt sich $\text{Si}(t\text{Bu})_2(\text{L-Tart1,2H-}_2)$ (**66b**). Das zweite Produkt erzeugt zwei Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum und eines im ^{29}Si -NMR-Spektrum im üblichen Chelatfünfringbereich. Ein Vergleich mit den Spektren der 1:2-Umsetzung zeigt, dass es sich hier bereits um das disilylierte Produkt $\text{Si}_2t\text{Bu}_4(\text{L-Tart1,2;3,4H-}_4)$ (**67b**) handelt. Beide Produkte liegen zu etwa gleichen Teilen in Lösung vor. Bei Analyse der Verschiebungen im ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt sich, dass die CIS-Werte für alle Kohlenstoffatome verhältnismäßig gering sind – im Vergleich zu den bei reduzierenden Zuckern ermittelten

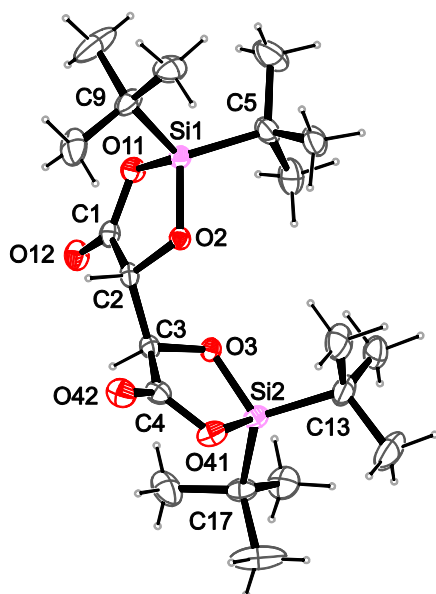


Abbildung 2.58: ORTEP-Darstellung von $\text{Si}_2\text{tBu}_4(\text{L-Tart1,2;3,4H-4})$ (**67b**) im Kristall ($P4_12_12$). Dargestellt sind thermische Ellipsoide mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Ausgewählte Bindungslängen in Å und Winkel in Grad: Si1-O11 1.7007(14), Si1-O2 1.6636(13), Si1-C5 1.860(2), Si1-C9 1.880(2), Si2-O3 1.6593(13), Si2-O41 1.6971(14), Si2-C13 1.863(2), Si2-C17 1.884(2), O11-Si1-O2 $-94.72(6)$, C5-Si1-C9 $119.34(11)$, C1-O11-Si1 $112.48(11)$, C2-O2-Si1 $110.61(10)$, O3-Si2-O41 $95.10(7)$, C13-Si2-C17 $119.96(11)$, C3-O3-Si2 $110.49(10)$, C4-O41-Si2 $112.17(12)$, C1-C2-C3-C4 $-170.36(15)$.

Werten. Besonders auffällig ist die Signalverschiebung des Kohlenstoffatoms der siliciumbindenden Carboxygruppe ins Hochfeld, siehe Tabelle 2.19.

In einer Umsetzung von L-Weinsäure mit DTBS-triflat im Molverhältnis 1:2 wird **67b** quantitativ erhalten. Im Gegensatz zu den Produkten der äquimolaren Umsetzungen kristallisiert die disilylierte Spezies mit D-, L- und *rac*-Weinsäure:

$\text{Si}_2\text{tBu}_4(\text{D-Tart1,2;3,4H-4})$ (**67a**) wird innerhalb von sieben Tagen durch Lagerung der um etwa 2 mL eingeeengten Reaktionslösung bei 4 °C erhalten. **67a** kristallisiert in der tetragonalen Raumgruppe $P4_32_12$ mit acht Formeleinheiten pro Elementarzelle.

Analog dazu erhält man $\text{Si}_2\text{tBu}_4(\text{L-Tart1,2;3,4H-4})$ (**67b**). Einziger Unterschied ist die Raumgruppe, da es sich um die genau spiegelverkehrte Verbindung handelt. Damit kristallisiert **67b** nicht mehr in der Raumgruppe $P4_32_12$ sondern $P4_12_12$, Abbildung 2.58 zeigt die ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur im Kristall.

Mit dem L-Isomer können außerdem große, farblose Nadeln erhalten werden, indem die Reaktionslösung drei Wochen bei Raumtemperatur gelagert wird. $\text{Si}_2\text{tBu}_4(\text{L-Tart1,2;3,4H-4})$ (**67c**) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $C2$ mit acht Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit enthält zwei unabhängige Moleküle. Eine isomorphe Verbindung konnte mit dem D-Isomer nicht realisiert werden.

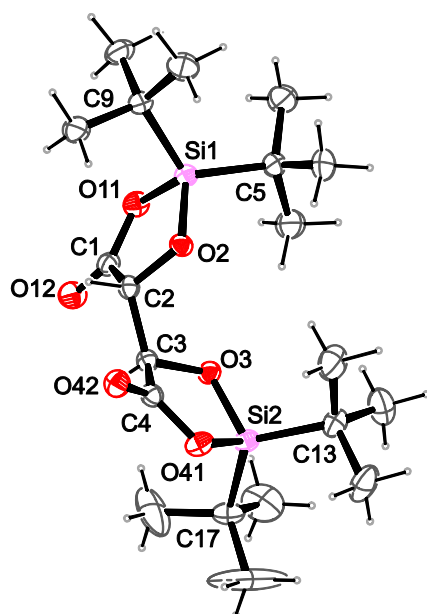


Abbildung 2.59: ORTEP-Darstellung von $\text{Si}_2\text{tBu}_4(\text{L-Tart1,2;3,4H-4})$ (**67c**) im Kristall (**C2**). Dargestellt sind thermische Ellipsoide mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Dargestellt ist eines der beiden Moleküle der asymmetrischen Einheit. Ausgewählte Bindungslängen in Å und Winkel in Grad: Si1-O11 1.6919(17), Si1-O2 1.6650(14), Si1-C5 1.875(2), Si1-C9 1.873(2), Si2-O3 1.6611(15), Si2-O41 1.6958(16), Si2-C13 1.874(3), Si2-C17 1.870(2), O11-Si1-O2 -95.44(8), C5-Si1-C9 -120.07(11), C1-O11-Si1 112.28(13), C2-O2-Si1 110.44(12), O3-Si2-O41 95.34(7), C13-Si2-C17 -120.41(13), C3-O3-Si2 109.71(12), C4-O41-Si2 111.72(13), C1-C2-C3-C4 -165.71(17).

Zweites, symmetrieunabhängiges Molekül: Si1-O11 1.6922(14), Si1-O2 1.6616(15), Si1-C5 1.869(2), Si1-C9 1.866(2), Si2-O3 1.6664(14), Si2-O41 1.6982(15), Si2-C13 1.872(2), Si2-C17 1.868(2), O11-Si1-O2 -95.69(7), C5-Si1-C9 -120.48(11), C1-O11-Si1 111.94(12), C2-O2-Si1 110.40(12), O3-Si2-O41 95.33(7), C13-Si2-C17 -119.97(11), C3-O3-Si2 110.56(12), C4-O41-Si2 111.79(13), C1-C2-C3-C4 -160.15(18).

Tabelle 2.19: ^{13}C -NMR-Verschiebungen der Produkte der Umsetzungen von D-, L- und *rac*-Weinsäure und *meso*-Weinsäure mit DTBS-triflat im Vergleich zu den Edukten in DMF. Die Verschiebungen der Kohlenstoffatome, die aufgrund einer Siliciumbindung ihrer benachbarten Sauerstoffatome einen CIS erfahren, sind fett dargestellt. Alle Angaben in ppm.

	C1	C2	C3	C4
L-Tart	173.4	72.8	72.8	173.4
66	171.4	78.2	71.1	172.5
CIS	-2.0	5.4	-1.7	-0.9
67	170.8	75.7	75.7	170.8
CIS	-2.6	2.9	2.9	-2.6
<i>meso</i> -Tart	173.3	74.2	74.2	173.3
68	170.7	78.5	72.0	171.8
CIS	-2.6	4.3	-2.2	-1.5
69	169.6	77.1	77.1	169.6
CIS	-3.7	2.9	2.9	-3.7

Umsetzungen mit *rac*-Weinsäure wurden zunächst durchgeführt, um die Wahrscheinlichkeit einer Kristallisation durch eine Vielzahl weiterer möglicher Raumgruppen zu erhöhen. $\text{Si}_2\text{tBu}_4(\text{rac-Tart1,2;3,4H}_{-4})$ (**67d**) wird innerhalb von 48 Stunden kristallin erhalten, indem zunächst das komplette DMF (10 mL) per Kälte-destillation entfernt wird, anschließend 15 mL DMF zugegeben werden und die Lösung bei 4 °C gelagert wird. **67d** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Pba*2 mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle.

Obwohl **67** damit in vier verschiedenen Raumgruppen aus drei unterschiedlichen Kristallsystemen kristallisiert, ist allen Molekülstrukturen eine Besonderheit gleich: Das Kohlenstoffrückgrat ist derart orientiert, dass beide Chelatringe in dieselbe Richtung zeigen. Durch Drehung um die C2–C3-Achse könnten die *t*Bu₂Si-Einheiten weitestmöglich voneinander weggedreht werden, was stereochemisch begünstigt sein sollte.

meso-Weinsäure

Wird stattdessen *meso*-Weinsäure äquimolar mit DTBS-triflat umgesetzt, erhält man wiederum ein ¹³C-NMR-Spektrum mit den Signalsätzen dreier Spezies. Wie mit D- und L-Weinsäure können diese dem Edukt, einer monosilylierten und einer disilylierten Verbindung zugeordnet werden. Die monosilylierte Spezies ist wiederum nicht symmetrisch, das heißt der Chelatring muss über eine Carboxygruppe ausgebildet werden. Aufgrund der Stereochemie der Hydroxygruppen gibt es mit *meso*-Weinsäure zwei mögliche Produkte bei Chelatfünfringbildung, $\text{Si}_2\text{tBu}_2(\text{meso-Tart1,2H}_{-2})$ (**68a** oder **68b**) und zwei mögliche Produkte bei Chelatsechsringbildung, $\text{Si}_2\text{tBu}_2(\text{meso-Tart1,3H}_{-2})$ (**68c** oder **68d**), siehe Abbildung 2.56.

Die disilylierte Spezies ist eine symmetrische Verbindung mit nur je einem Signal für C1/C4 und C2/C3. Die Signale der Carboxygruppen sind auch hier um –3.7 ppm hochfeldverschoben, C2 und C3 erfahren einen CIS von 2.9 ppm. Im ²⁹Si-NMR-Spektrum wird der Verbindung ein Signal bei 16.4 ppm zugeordnet. In diesem Bereich liegen bei Chelatringbildung über Hydroxygruppen ausschließlich die Signale von Chelatfünfringen. Im Fall der *meso*-Weinsäuren können jedoch innerhalb weniger Tage Kristalle erhalten werden, deren Röntgenstrukturanalyse die Ausbildung zweier Chelatsechsringe und damit die Bildung von $\text{Si}_2\text{tBu}_4(\text{meso-Tart1,3;2,4H}_{-4})$ (**69**) zeigt. In Abbildung 2.60 ist die ORTEP-Darstellung eines Moleküls zu sehen. **69** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe *P*1 mit einer Formeleinheit in der Elementarzelle. Ein Wiederauflösen der Kristalle ergibt ein zur Reaktionslösung identisches ¹³C-NMR-Spektrum und die Aufnahme eines Pulverdiffraktogramms zeigt die Homogenität des erhaltenen Feststoffs.

Da bei Bindung über Carboxygruppen demnach die Signale von Chelatfünf- und Chelatsechsringen im gleichen Bereich des ²⁹Si-NMR-Spektrums liegen, kann zwischen den vier möglichen monosilylierten Produkten nicht unterschieden werden.

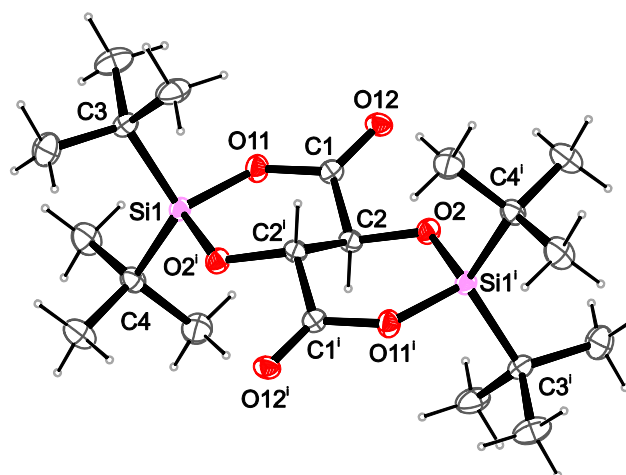


Abbildung 2.60: ORTEP-Darstellung von $\text{Si}_2\text{tBu}_4(\text{meso-Tart1,3;2,4H-4})$ (**69**) im Kristall. Dargestellt sind thermische Ellipsoide mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Ausgewählte Bindungslängen in Å und Winkel in Grad: Si1-O11 1.696(2), Si1-O2 1.629(2), Si1-C3 1.869(3), Si1-C4 1.879(3), O11-Si1-O2 -104.50(11), C3-Si1-C4 121.11(14), C1-O11-Si1 127.25(18), C2-O2-Si1 123.32(17), C1-C2-C2'-C1' -180.00.

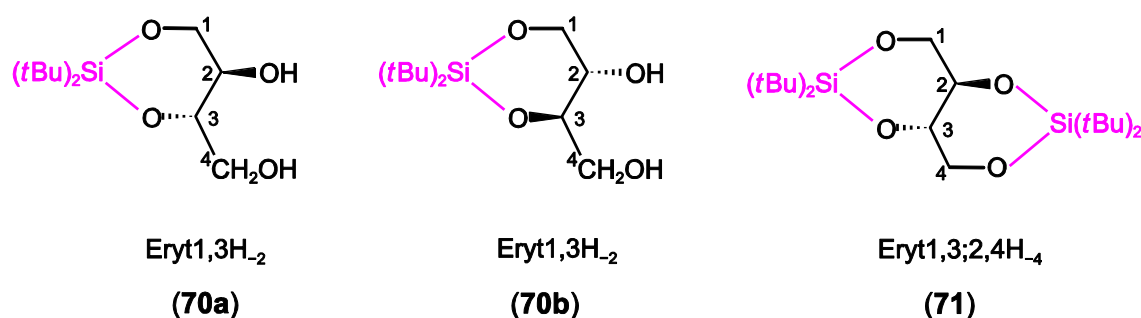


Abbildung 2.61: Die (möglichen) Produkte der Umsetzungen von Erythritol mit DTBS-triflat.

2.5 Umsetzungen mit Zuckeralkoholen

Als Zuckeralkohole bezeichnet man nicht zyklische Polyole, da sie formal nicht mehr reduzierende Reduktionsprodukte der Zucker darstellen. Entsprechend gibt es Zuckeralkohole mit denselben Kettenlängen wie Zucker, ihre Namen leiten sich von der jeweiligen Glycose ab. Anwendung finden verschiedene Alditole wegen ihrer der Saccharose ähnlichen Süße vor allem als Zuckerersatzstoffe für Diabetiker, da sie keine Auswirkungen auf den Blutzuckerspiegel haben.

Erythritol

Erythritol und L-Threitol werden im Rahmen dieser Arbeit umgesetzt, um sie mit den verschiedenen offenkettigen Produkten der Aldosen sowie mit D-/L- und *meso*-Weinsäure hinsichtlich der Bevorzugung bestimmter Chelatringgrößen je nach Anordnung der Hydroxygruppen zu vergleichen.

Da bei Erythritol in der FISCHER-Projektion die beiden mittleren Hydroxygruppen zur gleichen Seite zeigen, handelt es sich um eine *meso*-Verbindung, von der nur ein Isomer existiert. Wird Erythritol mit DTBS-triflat äquimolar in DMF umgesetzt, erhält man ein ¹³C-NMR-Spektrum mit vier Signalen ähnlicher Intensität. Im ²⁹Si-NMR-Spektrum ist ein einziges intensives Signal bei -8.6 ppm zu sehen. Damit muss es sich bei dieser Verbindung um eine unsymmetrische, monosilylierte Spezies halten, die von einer DTBS-Einheit über einen Chelatsechsring gebunden wird: Si(tBu)₂(Eryt1,3H₂) (**70**). Die CIS-Werte der Kohlenstoffatome C1 und C3 liegen mit 4.2 und 6.6 ppm im selben Bereich wie bei den bisher besprochenen Verbindungen. Auch

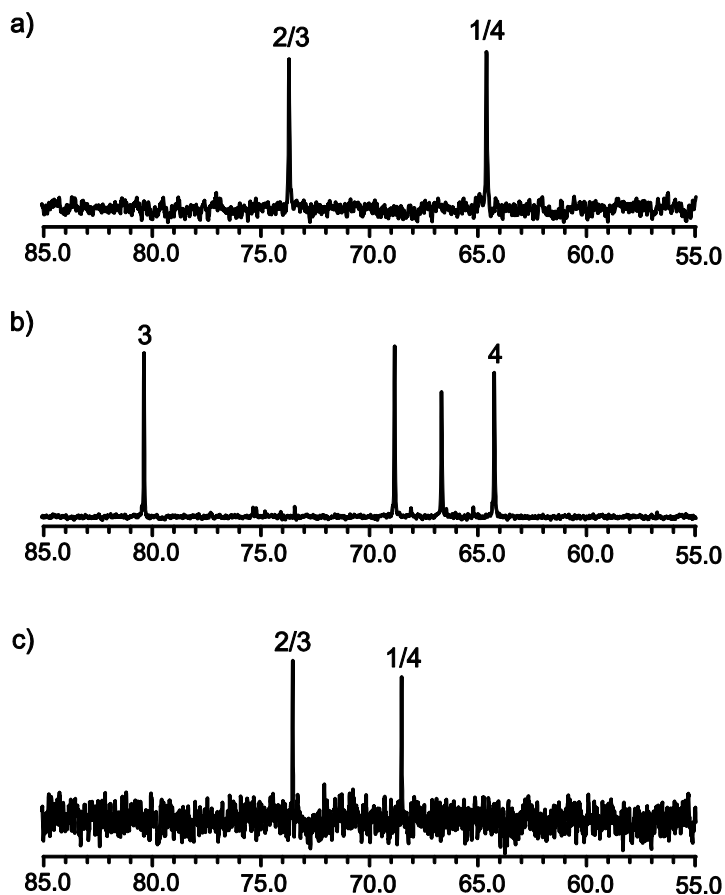


Abbildung 2.62: ^{13}C -NMR-Spektren in DMF. a) Erythritol. b) Eine äquimolare Umsetzung von Erythritol mit $t\text{Bu}_2\text{Si}(\text{OTf})_2$, $\text{Si}t\text{Bu}_2(\text{Eryt}1,3\text{H}-2)$ (**70**) entsteht quantitativ. c) Eine Umsetzung von Erythritol mit $t\text{Bu}_2\text{Si}(\text{OTf})_2$ im Molverhältnis 1:2, es entsteht $\text{Si}_2t\text{Bu}_4(\text{Eryt}1,3;2,4\text{H}-4)$ (**71**).

das mittlere Kohlenstoffatom im Chelatsechsring erfährt mit -7.0 ppm die erwartete Hochfeldverschiebung. Aufgrund der Stereochemie der beiden mittleren Hydroxygruppen kann **70** in zwei enantiomeren Formen auftreten, die mit den hier verwendeten Analytikmethoden nicht unterschieden werden können (Abbildung 2.61). Von MORI und HAYASHI existiert eine Literaturvorschrift wie die beiden Enantiomere gezielt hergestellt werden können.^[70]

Eine Umsetzung von Erythritol mit DTBS-triflat im molaren Verhältnis 1:2 ergibt ein ^{13}C -NMR-Spektrum mit zwei Signalen im relevanten Bereich (Abbildung 2.62 c). In Kombination mit einem Signal im ^{29}Si -NMR-Spektrum bei -7.4 ppm wird $\text{Si}_2t\text{Bu}_4(\text{Eryt}1,3;2,4\text{H}-4)$ (**71**) identifiziert. Die Signale der äquivalenten Kohlenstoffatome C1 und C4 weisen einen CIS-Wert von 4.0 ppm auf, die beiden mittleren sind aufgrund ihrer Bindung zu einem siliciumbindenden Sauerstoffatom bei gleichzeitiger Lage innerhalb des anderen Chelatrings nicht verschoben. Verbindung **71** wird sowohl aus der Reaktionslösung der Umsetzungen im Molverhältnis 1:1 und 1:2 als auch durch verschiedene Aufarbeitungsmethoden kristallin erhalten. Die

Datensätze mehrerer Röntgenstrukturanalysen konnten jedoch nicht vollständig gelöst werden. In jedem Fall sind die C4-Kette sowie die beiden Chelatsechsringe zu erkennen, diese liegen jedoch alle in einer Ebene.

Tabelle 2.20: ^{13}C -NMR-Verschiebungen der Produkte der Umsetzungen von Erythritol und L-Threitol mit DTBS-triflat im Vergleich zu den Edukten in DMF. Die Verschiebungen der Kohlenstoffatome, die aufgrund einer Siliciumbindung ihrer benachbarten Sauerstoffatome einen CIS erfahren, sind fett dargestellt. Alle Angaben in ppm.

	C1	C2	C3	C4
Eryt	64.6	73.7	73.7	64.6
70	68.8	66.7	80.3	64.3
CIS	4.2	-7.0	6.6	-0.3
71	68.6	73.6	73.6	68.6
CIS	4.0	-0.1	-0.1	4.0
L-Thre	64.0	72.7	72.7	64.0
72	64.7	79.1	79.1	64.7
CIS	0.7	6.4	6.4	0.7
73	70.1	68.1	77.1	63.8
CIS	6.1	-4.6	4.4	-0.2
74	65.7	76.0	76.0	65.7
CIS	1.7	3.3	3.3	1.7
75	68.5	77.8	77.8	68.5
CIS	4.5	5.1	5.1	4.5

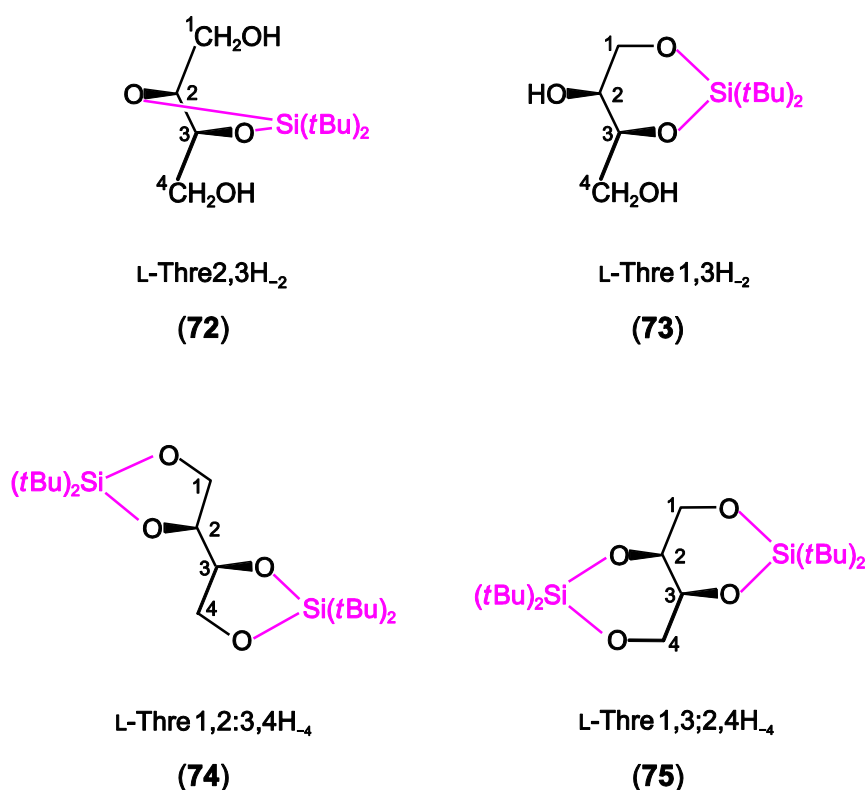


Abbildung 2.63: Die Produkte der Umsetzungen von L-Threitol mit DTBS-triflat.

L-Threitol

Wird stattdessen L-Threitol äquimolar mit DTBS-triflat umgesetzt, ist eine Vielzahl von Signalen im ¹³C-NMR-Spektrum zu sehen. Angesichts der unterschiedlichen Intensitäten können zwei Signale einer symmetrischen Spezies zugeordnet werden (Abbildung 2.64 b). Da eine monosilylierte, symmetrische Spezies nur unter Ausbildung eines Chelatfünfrings möglich ist, wird das einzige Signal im ²⁹Si-NMR-Spektrum im Bereich der Chelatfünfringe bei 17.0 ppm dieser Verbindung, Si(tBu)₂(L-Thre2,3H₂) (**72**), zugeordnet (Abbildung 2.63). Ein CIS-Wert von 6.4 ppm für die äquivalenten Kohlenstoffatome C2 und C3 bestätigt die Bildung von **72**. Einem zweiten Signalsatz einer unsymmetrischen Spezies wird ein Signal bei -7.3 ppm im Bereich der Chelatsechsringe des ²⁹Si-NMR-Spektrums zugeordnet und Verbindung **73** damit als Si(tBu)₂(L-Thre1,3H₂) identifiziert. Die CIS-Werte der Kohlenstoffatome liegen wiederum im selben Bereich wie bei den reduzierenden Kohlenhydraten (s. Tabelle 2.20). Die Signale von mindestens einer weiteren Produktspezies können nicht mehr zugeordnet werden.

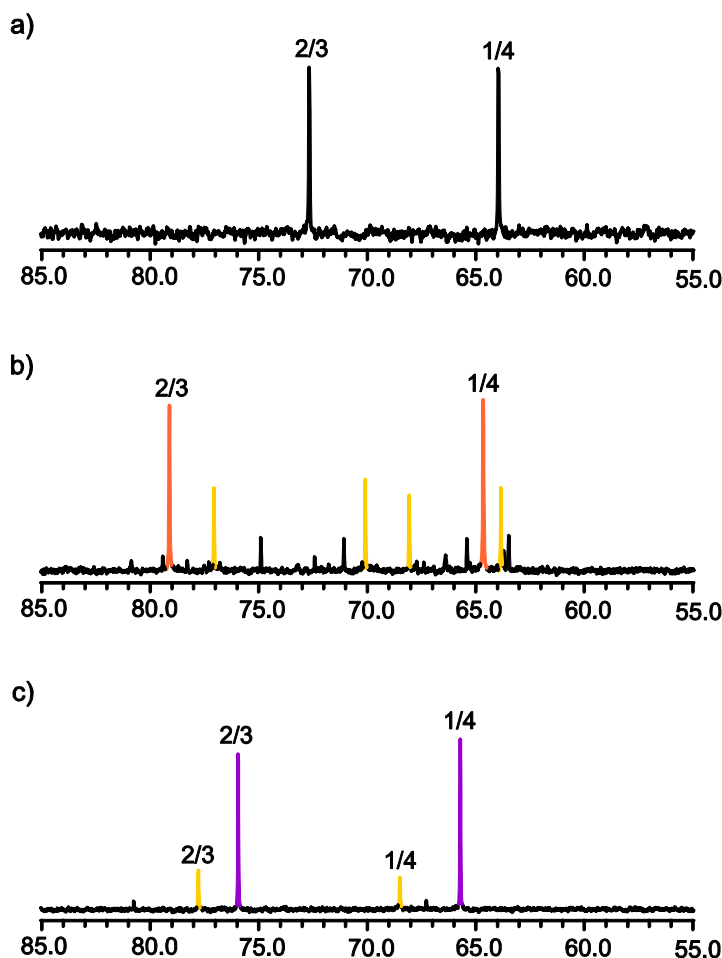


Abbildung 2.64: ^{13}C -NMR-Spektren in DMF. a) L-Threitol. b) Eine äquimolare Umsetzung von L-Threitol mit $t\text{Bu}_2\text{Si}(\text{OTf})_2$, $\text{Si}(t\text{Bu})_2(\text{L-Thre2,3H-2})$ (**72**) ist orange, $\text{Si}(t\text{Bu})_2(\text{L-Thre1,3H-2})$ (**73**) lila hervorgehoben. c) Eine Umsetzung von L-Threitol mit $t\text{Bu}_2\text{Si}(\text{OTf})_2$ im Molverhältnis 1:2, es entsteht $\text{Si}_2t\text{Bu}_4(\text{L-Thre1,2;3,4H-4})$ (**74**) (lila Signale) und $\text{Si}_2t\text{Bu}_4(\text{L-Thre1,3;2,4H-4})$ (**75**) (gelbe Signale).

Eine Umsetzung von L-Threitol mit DTBS-triflat im Molverhältnis 1:2 ergibt ein ^{13}C -NMR-Spektrum mit den Signalsätzen zweier symmetrischer Produkte, wobei die Signale des Hauptproduktes eine deutlich geringere Verschiebung ins Tieffeld erfahren als die des Nebenproduktes. Im ^{29}Si -NMR-Spektrum weist ein Signal im Bereich der Chelatfünfringe bei 17.7 ppm die höchste Intensität auf und wird dem Hauptprodukt zugeordnet, das damit als $\text{Si}_2t\text{Bu}_4(\text{L-Thre1,2;3,4H-4})$ (**74**) identifiziert wird. Bei der disilylierten Nebenspezies muss es sich damit um $\text{Si}_2t\text{Bu}_4(\text{L-Thre1,3;2,4H-4})$ (**75**) handeln, ein Signal bei -5.1 ppm im ^{29}Si -NMR-Spektrum kann dieser zugeordnet werden. Wie bereits mit Erythritol und den verschiedenen Weinsäuren erhält man aus vielfältigen Kristallisationsversuchen der Umsetzungen im Molverhältnis 1:1 und 1:2 immer Kristalle eines disilylierten Produktes. Obwohl die Verbindung mit Chelatsechsringen beim Threitol die Minderspezies darstellt, können nur Kristalle von dieser erhalten werden. Auch hier war ein vollständiges Lösen des Datensatzes einer röntgenographischen Untersuchung nicht möglich.

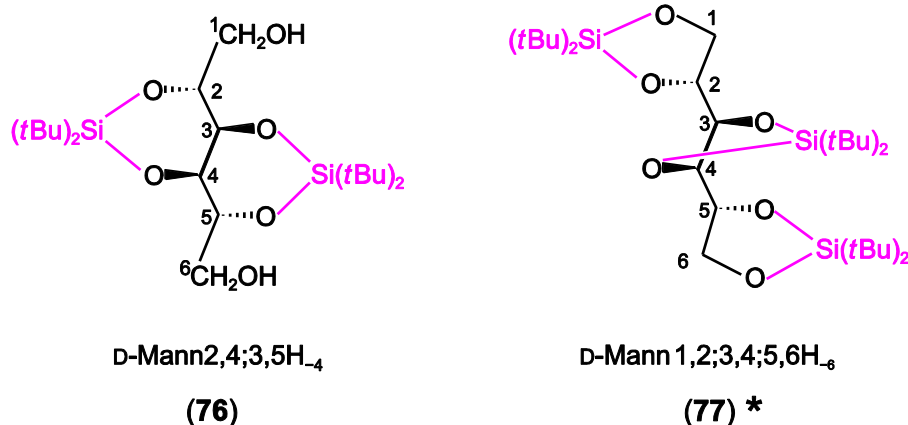


Abbildung 2.65: Die Produkte der Umsetzungen von D-Mannitol mit DTBS-triflat.

D-Mannitol

Wird D-Mannitol mit DTBS-triflat im molaren Verhältnis 1:1 oder 1:2 umgesetzt, erhält man ein ^{13}C -NMR-Spektrum mit nur einer Produktspezies. Diese erzeugt drei Signale und muss damit symmetrisch sein. Im ^{29}Si -NMR-Spektrum wird ihr ein Signal bei -7.7 ppm im Bereich der Chelatsechsringe zugeordnet. Damit ergibt sich $\text{Si}_2\text{tBu}_4(\text{D-Mann2,4;3,5H}_4)$ (**76**) als einzig mögliches Produkt. Ein CIS-Wert von 3.7 ppm für die Kohlenstoffatome C2/C5 bestätigt die Bindung einer tBu_2Si -Einheit, die negative Verschiebung um -1.5 ppm der Signale von C3/C4 ist wiederum durch die Siliciumbindung des benachbarten Sauerstoffatoms in Kombination mit der Lage innerhalb des anderen Chelatsechsrings zu erklären.

Eine Umsetzung von D-Mannitol mit DTBS-triflat im Molverhältnis 1:3 ergibt wiederum ein ^{13}C -NMR-Spektrum mit drei Signalen einer symmetrischen Produktspezies. Dieser können im ^{29}Si -NMR-Spektrum zwei Signale im Chelatfünfringbereich bei 17.9 und 18.1 ppm zugeordnet werden. Bei Verbindung **77** muss es sich demnach um $\text{Si}_3\text{tBu}_6(\text{D-Mann1,2;3,4;5,6H}_6)$ handeln. Die CIS-Werte der einzelnen Kohlenstoffatome liegen mit nur 1.3 ppm für C1/C6 und 7.6 ppm für C2/C5 relativ weit auseinander (Tabelle 2.21), jedoch alle in derselben Größenordnung wie bei den reduzierenden Zuckern. Nach komplettem Entfernen des Lösungsmittels per Kältedestillation und anschließendem Umkristallisieren aus Dichlormethan erhält man **77** in Form farbloser Blöcke innerhalb von sieben Tagen. **77** kristallisiert in der tetragonalen Raumgruppe $P4_32_12$ mit acht Formeleinheiten in der Elementarzelle. Wie bereits durch die NMR-Spektren vorhergesagt, binden drei tBu_2Si -Einheiten über je einen Chelatfünfring die Sauerstoffatome O1/O2, O3/O4 und O5/O6.

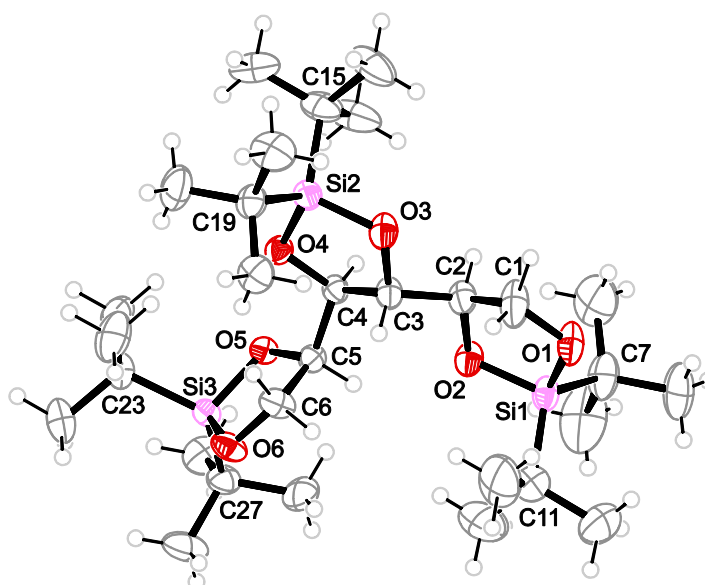


Abbildung 2.66: ORTEP-Darstellung von $\text{Si}_3\text{tBu}_6(\text{D-Mann1,2;3,4;5,6H-6})$ (**77**) im Kristall. Dargestellt sind thermische Ellipsoide mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Ausgewählte Bindungslängen in Å und Winkel in Grad: Si1-O1 1.6412(17), Si1-O2 1.6581(16), Si1-C7 1.880(2), Si1-C11 1.866(3), Si2-O3 1.6601(17), Si2-O4 1.6602(15), Si2-C15 1.888(3), Si2-C19 1.884(2), Si3-O5 1.6543(14), Si3-O6 1.6501(15), Si3-C23 1.871(2), Si3-C27 1.885(2), O1-Si1-O2 97.52(8), C7-Si1-C11 -119.30(14), C1-O1-Si1 109.88(14), C2-O2-Si1 109.94(13), O3-Si2-O4 96.89(8), C15-Si2-C19 -117.41(11), C3-O3-Si2 110.64(13), C4-O4-Si2 109.78(12), O5-Si3-O6 -97.50(7), C23-Si3-C27 118.76(11), C5-O5-Si3 110.50(12), C6-O6-Si3 109.91(13).

Tabelle 2.21: ^{13}C -NMR-Verschiebungen der Produkte der Umsetzungen von D-Mannitol mit DTBS-triflat im Vergleich zum Edukt in DMF. Die Verschiebungen der Kohlenstoffatome, die aufgrund einer Siliciumbindung ihrer benachbarten Sauerstoffatome einen CIS erfahren, sind fett dargestellt. Alle Angaben in ppm.

	C1/C6	C2/C5	C3/C4
D-Mann	65.0	72.5	71.2
76	64.6	76.2	69.7
CIS	-0.4	3.7	-1.5
77	66.3	80.1	76.3
CIS	1.3	7.6	5.1

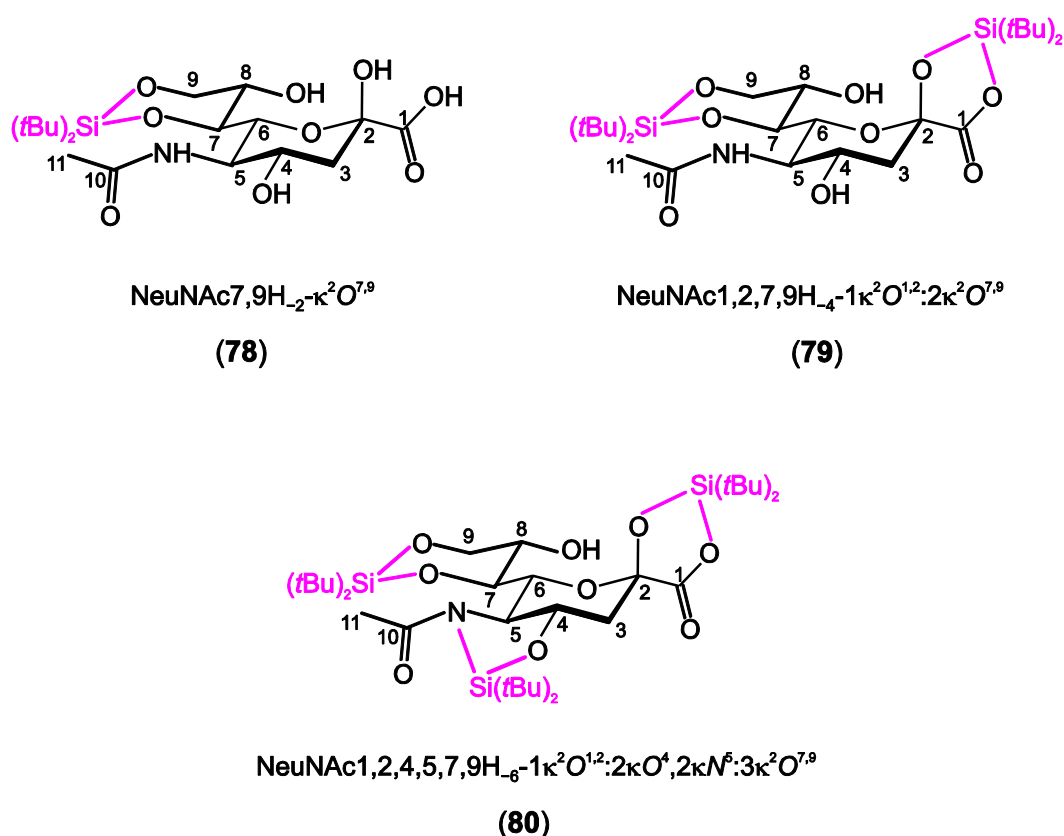


Abbildung 2.67: Die Produkte der Umsetzungen von *N*-Acetylneuraminsäure mit DTBS-triflat.

2.6 Umsetzungen mit *N*-Acetylneuraminsäure

Zuckeraminosäuren besitzen neben den für Zucker bzw. Zuckersäuren üblichen funktionellen Gruppen eine Aminogruppe, womit sie chemisch zwischen Kohlenhydraten und Aminosäuren einzuordnen sind. Auch Zuckeraminosäuren sind von großer biochemischer Bedeutung. Im Rahmen dieser Arbeit wird die Chemie der *N*-Acetylneuraminsäure (NANA) untersucht. *N*-Acetylneuraminsäure ist das häufigste Derivat der Sialinsäure und wird in höheren Organismen an den nicht-reduzierenden Enden zahlreicher Glycoproteine gefunden, womit sie an vielen Stoffwechselprozessen beteiligt ist. Als 2-Keto-3-deoxy-zuckersäure vereinen sich in ihr die funktionellen Gruppen der bisher besprochenen Moleküle, zusätzlich tritt eine *N*-Acetylgruppe auf.

Wird *N*-Acetylneuraminsäure mit DTBS-triflat im molaren Verhältnis 1:1 umgesetzt, erhält man ein ^{13}C -NMR-Spektrum, in dem ein monosilyliertes Produkt, $\text{Si}t\text{Bu}_2(\text{NeuNAc}7,9\text{H}_{-2}-\kappa^2\text{O}^{7,9})$ (**78**), identifiziert werden kann (s. Abbildung 2.68 und Abbildung 2.67). Mit CIS-Werten von 5.0 und 3.1 ppm für die Kohlenstoffatome C7 und C9 und einer gleichzeitigen Verschiebung von C8 um -6.7 ppm muss von der Bildung eines Chelatsechsrings ausgegangen werden (Tabelle 2.22). Im ^{29}Si -NMR-Spektrum bestätigt ein Signal bei -8.5 ppm das. Durch die weitere Zugabe von DTBS-triflat bis zu einem Molverhältnis von 1:2 wird ein zweiter Chelatring über die α -Hydroxycarbonsäureeinheit an C1/C2 ausgebildet. Die CIS-Werte von -3.6 ppm für C1 und 3.6 ppm für C2 liegen im erwarteten Bereich (siehe Weinsäuren, Seite 85). Im ^{29}Si -NMR-Spektrum wird zusätzlich ein Signal im Bereich der Chelatfünfringe bei 14.1 ppm dieser Verbindung zugeordnet. Als disilyliertes Produkt wird somit $\text{Si}_2t\text{Bu}_4(\text{NeuNAc}1,2,7,9\text{H}_{-4}-1\kappa^2\text{O}^{1,2}:2\kappa^2\text{O}^{7,9})$ (**79**) erhalten. Bei einer weiteren Erhöhung der DTBS-triflat-Konzentration bis zu einem molaren Verhältnis von 1:3 erhält man ein ^{13}C -NMR-Spektrum mit exakt einem Signalsatz (Abbildung 2.68). In allen vorherigen Umsetzungen sind immer Reste von Edukt oder geringe Konzentrationen des jeweils anderen Produktes sichtbar. Geht man davon aus, dass in diesem Fall ein Produktmolekül vorliegt, das von drei $t\text{Bu}_2\text{Si}$ -Einheiten gebunden wird, muss die *N*-Acetylgruppe an einer Bindung beteiligt sein. Die einzige andere Möglichkeit die dritte DTBS-Einheit an NANA in der β -Pyranoseform zu binden, wäre ein Chelatachtring über die Sauerstoffatome O4 und O8. Ein solcher konnte mit DTBS-triflat jedoch in keinem anderen Fall beobachtet werden und sollte – wenn überhaupt – nur bei erheblicher Änderung der Konformation möglich sein. Die Verschiebungen der Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum weichen jedoch weder für C1/C2 noch für C7 bis C9 von denen für **78** bzw. **79** ab, weshalb davon ausgegangen werden muss, dass sowohl der Chelatsechs- als auch der Chelatfünfring im trisilylierten Produkt vorliegen. Im Gegensatz zu **78** und **79** erfährt in diesem das Signal des Kohlenstoffatoms C4 eine Verschiebung um 5.0 ppm ins Tieffeld, C5 um -3.3 ppm ins Hochfeld. Es kann somit von der Bildung von $\text{Si}_3t\text{Bu}_6(\text{NeuNAc}1,2,4,5,7,9\text{H}_{-6}-1\kappa^2\text{O}^{1,2}:2\kappa\text{O}^4,2\kappa\text{N}^5:3\kappa^2\text{O}^{7,9})$ (**80**) ausgegangen werden. Im ^{29}Si -NMR-Spektrum wird außer den beiden Signalen des Chelatfünf- und des Chelatsechsrings, die bereits bei **79** auftraten, ein Signal bei -5.1 ppm der Verbindung zugeordnet.

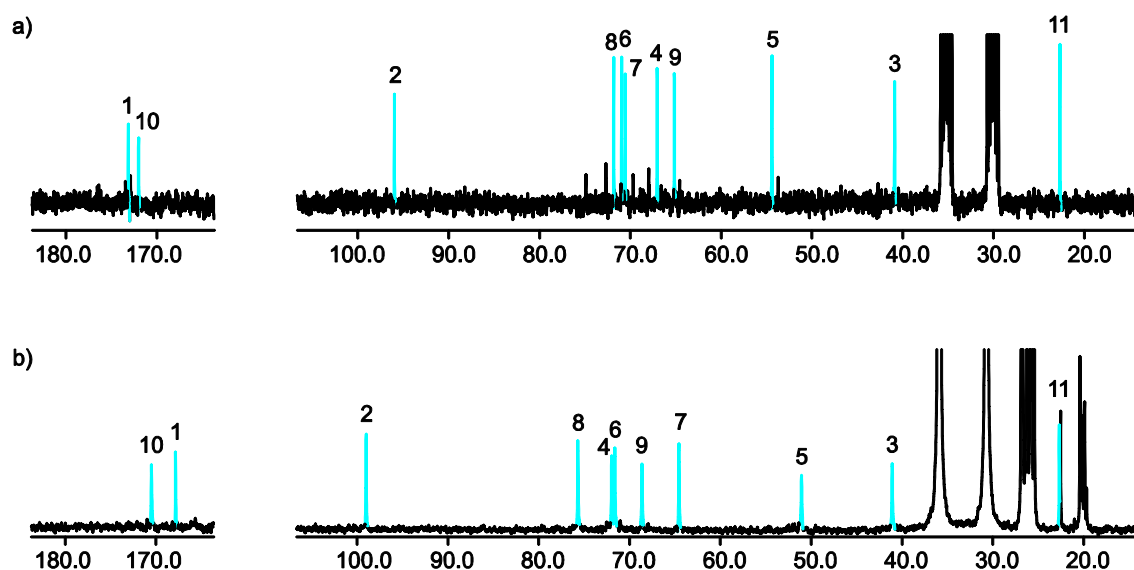


Abbildung 2.68: ^{13}C -NMR-Spektren in DMF. a) *N*-Acetylneuraminsäure, hellblau dargestellt ist die β -Pyranose. b) Eine Umsetzung von *N*-Acetylneuraminsäure mit $t\text{Bu}_2\text{Si}(\text{OTf})_2$ im Molverhältnis 1:3, hellblau dargestellt ist $\text{Si}_3t\text{Bu}_6(\text{NeuNAc}_{1,2,4,5,7,9}\text{H}-6-1\kappa^2\text{O}^{1,2}:2\kappa\text{O}^4,2\kappa\text{N}^5:3\kappa^2\text{O}^{7,9})$ (**80**).

Tabelle 2.22: ^{13}C -NMR-Verschiebungen von Produkten der Umsetzungen von *N*-Acetylneuraminsäure mit DTBS-triflat im Vergleich zu den Edukten in DMF. Die Verschiebungen der Kohlenstoffatome, die aufgrund einer Siliciumbindung ihrer benachbarten Sauerstoffatome einen CIS erfahren, sind fett dargestellt. Alle Angaben in ppm.

	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9	C10	C11
NANA	172.0	96.0	40.9	67.0	54.4	71.8	70.6	71.0	65.2	173.1	22.7
78	170.8	94.8	39.2	67.0	53.2	69.1	75.6	64.3	68.3	173.5	22.2
CIS	-1.2	-1.2	-1.7	0.0	-1.2	-2.7	5.0	-6.7	3.1	0.4	-0.5
79	168.6	99.6	40.6	66.5	52.3	71.7	76.0	64.7	68.8	172.1	22.7
CIS	-3.4	3.6	-0.3	-0.5	-2.1	-0.1	5.4	-6.3	3.6	-1.0	0.0
80	167.8	99.0	41.1	72.0	51.1	71.6	75.7	64.6	68.6	170.5	22.7
CIS	-4.2	3.0	0.2	5.0	-3.3	-0.2	5.1	-6.4	3.4	-2.6	0.0

3 Diskussion

3.1 Synthese- und Kristallisationsstrategie

Die Verwendung von dialkylierten Silicium(IV)-Edukten bietet die Möglichkeit, einerseits gezielt möglichst günstige Bindungsstellen an hydroxygruppenreichen Molekülen zu finden, dabei aber andererseits durch die zwei besetzten Bindungsstellen die Komplexität der Produkte zu reduzieren. Bei sterisch anspruchsvollen Substituenten wie *tertiär*-Butylgruppen wird außerdem die Wahrscheinlichkeit für oligomere Produkte minimiert. Diese waren bei Verwendung des Ph_2Si -Fragments in der Vergangenheit häufig beobachtet worden.^[43, 44] Im Rahmen dieser Arbeit wurde außerdem mit *i* Pr_2Si -Verbindungen gearbeitet, was jedoch in keinem Fall zu einem auswertbaren Ergebnis führte. Ein weiterer entscheidender Punkt scheint die Wahl der Abgangsgruppen zu sein. In vielen Fällen wurden äquivalente Umsetzungen mit $t\text{Bu}_2\text{SiCl}_2$ und $t\text{Bu}_2\text{Si}(\text{OTf})_2$ durchgeführt, wobei grundsätzlich nur letztere klare Ergebnisse hervorbrachten. Über $t\text{Bu}_2\text{Si}(\text{OTf})_2$ als Schutzgruppe existieren unzählige Literaturvorschriften, entsprechend vielfältig sind die vorgeschlagenen Reaktionsbedingungen. Als Lösungsmittel wird meist Acetonitril, DMF, Dichlormethan oder Chloroform verwendet, außerdem wird grundsätzlich eine Hilfsbase wie Pyridin, Triethylamin oder Imidazol im Überschuss eingesetzt.^[32-40] Im Verlauf dieser Arbeit wurden immer wieder die Reaktionsbedingungen und Lösungsmittel variiert und verschiedene Umsetzungen parallel mit und ohne Basenzugabe vorgenommen. Dabei zeigte sich, dass bei reduzierenden Zuckern durch Basenzugabe keine neuen oder anderen Produkte entstehen, sondern die Base lediglich die Kristallisation erschwert. Außerdem konnte in keinem Fall ein Produkt kristallin erhalten werden, wenn die Umsetzung nicht in DMF stattgefunden hatte. In den meisten Fällen waren bereits die NMR-Spektren nicht auswertbar oder die Zersetzung der Edukte/Produkte war an der Farbe der Reaktionslösung zu erkennen.

Durch die Erkenntnis, dass für erfolgreiche Umsetzungen DMF als Lösungsmittel unbedingt erforderlich ist, ergeben sich erhebliche Schwierigkeiten in Bezug auf viele Kristallisationsmethoden. So zeigte sich, dass die Kristallisation aus der Reaktionslösung wenn überhaupt nur zeitnah zur Umsetzung zu beobachten war, da durch den sehr niedrigen Dampfdruck des DMF von 3.77 hPa bei 20 °C (im Vergleich: Dichlormethan: 475 hPa) nicht mit einem Verdampfen zu rechnen ist. Alle als Feststoff erhaltenen Produkte zeigen sehr gute Löslichkeit in Dichlormethan, für eine Umkristallisation aus DCM muss jedoch das DMF möglichst vollständig über eine Kälte destillation entfernt werden. Viele Produkte zersetzen

sich aber unter diesen Bedingungen: $\text{Si}t\text{Bu}_2(\beta\text{-D-Thrf1,2H}_{-2})$ (**3**), sämtliche offenkettigen Spezies sowie die Produkte der Umsetzungen mit Arabinose und allen Ketosen. Alle Versuche durch Übersichten der Reaktionslösung Kristalle zu erhalten, schlugen fehl.

3.2 Lösungsgleichgewichte

In wässriger Lösung stellt sich bei Kohlenhydraten stets ein Gleichgewicht zwischen den verschiedenen furanoiden und pyranoiden Formen ein. Ausschlaggebend für die Häufigkeit der einzelnen Formen sind dabei die Anzahl der äquatorialen und axialen Substituenten, der anomere Effekt, die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen und weitere sterische Effekte.^[4] Im Feststoff liegt bei manchen Zuckern nur ein Isomer vor. Obwohl DMF ein aprotisches Lösungsmittel ist, kann auch hier die Einstellung eines Isomerengleichgewichts in Lösung beobachtet werden. Spätestens im Verlauf der Reaktion kann dies zusätzlich durch die freiwerdende Trifluormethansulfonsäure katalysiert werden. So wurden in vielen Fällen Produkte erhalten, in denen ein Isomer vorliegt, das im Isomerengleichgewicht des Eduktes nur eine untergeordnete Rolle spielt. In einer Umsetzung von D-Glucose mit DTBS-triflat im Molverhältnis 1:2 wird $\text{Si}_2t\text{Bu}_4(\alpha\text{-D-Glc1,2;3,5H}_{-4})$ (**27**) erhalten, obwohl die α -Furanoseform der Glucose in keinem der gängigen Lösungsmittel zu einem Prozentsatz auftritt, der per NMR detektierbar wäre. Das Auftreten bestimmter Verbindungen wird demnach lediglich durch die im Folgenden genannten Regeln für die Bildung von bevorzugten Produkten bestimmt und keinesfalls durch die Isomerenverteilung des Eduktes.

In vielen Fällen, in denen in der Reaktionslösung Produktgemische vorliegen, verändert sich deren Verhältnis im Laufe der Zeit erheblich. Offenkettige Aldehyd- oder Ketospezies können meist nur für wenige Stunden nachgewiesen werden, furanoide und pyranoide Produkte sind immer mindestens über mehrere Tage hinweg nachweisbar. Dennoch kann nicht davon ausgegangen werden, dass die offenkettigen Spezies Zwischenstufen für die anderen Produkte darstellen. Dies kann durch die Ausbildung teilweise völlig unterschiedlicher Chelatringe ausgeschlossen werden. Vielmehr ist davon auszugehen, dass die Lebenszeit eines bestimmten Produktisomers in Lösung von dessen Hydrolysestabilität abhängt: In sämtlichen Fällen führte die Zersetzung eines Produktisomers nicht zur Anreicherung eines anderen Produktisomers, sondern gleichzeitig konnten Zersetzungsprodukte wie Carbonsäuren und $t\text{Bu}_2\text{Si}(\text{OH})_2$ nachgewiesen werden. Nur in Umsetzungen, bei denen eines der Produkte kristallin erhalten wurde, konnte das Gleichgewicht durch Entfernen der Kristalle immer weiter in Richtung dieses Produktes verschoben werden.

3.3 Hydrolysebeständigkeit der Siliciumverbindungen

Alle untersuchten Siliciumverbindungen dieser Arbeit sind gegenüber Hydrolyse nicht stabil, was sich besonders bei Kristallisationsversuchen zeigt. In vielen Fällen erhielt man nach zahlreichen Aufarbeitungsversuchen Kristalle von $t\text{Bu}_2\text{Si}(\text{OH})_2$.^[56, 57] Zwischen den einzelnen Verbindungen gibt es jedoch erhebliche Unterschiede, welche Mengen Wasser zur Hydrolyse führen. Besonders in Lösung führt die Zugabe einer geringen Menge Wasser bzw. meist schon der kurzzeitige Kontakt mit Luft zur sofortigen Zersetzung der Produkte, allgemein ist das der Fall bei monosilylierten Verbindungen und insbesondere bei sämtlichen Produkten mit Ketosen. Einzige Ausnahme sind hier manche Verbindungen mit Aldonsäuren: $\text{Si}_2t\text{Bu}_4(\text{OH})(\text{D-Rib1A4/2,3;5H}_{-3})$ (**56**), $\text{Si}_2t\text{Bu}_4(\text{OH})(\text{D-Xyl1A4/2;3,5H}_{-3})$ (**60**), $\text{Si}_2t\text{Bu}_4(\text{D-Man1A4/2,3;5,6H}_{-4})$ (**63**), $\text{Si}_2t\text{Bu}_4(\text{L-Gul1A4/2,3;5,6H}_{-4})$ (**64**) und $\text{Si}t\text{Bu}_2(\text{D-Gal1A4/5,6H}_{-2})$ (**65**) können auch bei Arbeiten ohne Ausschluss von Luftfeuchtigkeit in Lösung erhalten werden. In jedem Fall entstand jedoch durch verschiedene Kristallisationsversuche $t\text{Bu}_2\text{Si}(\text{OH})_2$.

Die kristallinen Verbindungen zeigen alle größere Hydrolysestabilität als die entsprechenden Verbindungen in Lösung. Bei vielen Verbindungen ist es im kristallinen Zustand möglich, sie über mehrere Tage an Luft aufzubewahren. Dennoch kann nicht von echter Hydrolysestabilität ausgegangen werden, vielmehr sind die Verbindungen inert. Aufgrund der raumgreifenden $t\text{Bu}$ -Gruppen dürfte die O-Si-O-Bindung relativ gut abgeschirmt und zusätzlich die gesamte Verbindung völlig unlöslich in Wasser sein, was die Hydrolyse verzögert.

3.4 ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Verschiebungen

In früheren Arbeiten^[43, 44] über Verbindungen mit Siliciumzentralatom wird stets betont, dass Kohlenstoffatome, die an Silicium koordinierende Sauerstoffatome binden, keinen charakteristischen CIS erfahren. So wurde auf einige Produkte nur aufgrund der Anreicherung eines bestimmten Isomers geschlossen.

Bei den Umsetzungen mit $t\text{Bu}_2\text{Si}(\text{OTf})_2$ konnten in fast allen Produkten aufgrund von CIS-Werten die Bindungsstellen ermittelt werden. Dabei half jedoch nicht nur die Tieffeldverschiebung der Kohlenstoffatome, die aufgrund einer Siliciumbindung ihrer benachbarten Sauerstoffatome einen CIS erfahren. Als besonders charakteristisch erwies sich die Hochfeldverschiebung der mittleren Kohlenstoffatome in Chelatsechsringen, die in dieser Größenordnung kaum übersehen oder anders erklärt werden kann. Problematisch wird es nur dann, wenn ein Kohlenstoffatom Teil von zwei Chelatringen ist, einmal verbunden mit einem

siliciumbindenden Sauerstoffatom und einmal als mittleres Kohlenstoffatom eines Chelatsechsrings. Zusammenfassend lassen sich für die CIS-Werte der im Rahmen dieser Arbeit charakterisierten Verbindungen folgende Beobachtungen darlegen:

- Die CIS-Werte von Kohlenstoffatomen, deren benachbarte Sauerstoffatome an ein Siliciumzentralatom binden, liegen bei Ausbildung von Chelatfünfringen an Furanosen zwischen 2.7 ppm in $\text{Si}_2\text{tBu}_4(\alpha\text{-D-Galf1,2;5,6H}_{-4})$ (**42**) und 10.6 ppm in $\text{Si}_2\text{tBu}_4(\beta\text{-D-Xulf1,4;2,3H}_{-4})$ (**48**), wobei die geringsten Werte detektiert werden, wenn die Bindung über exocyclische Hydroxygruppen stattfindet. Bei Pyranosen sind sie durchschnittlich deutlich geringer und reichen von 0.9 ppm in $\text{Si}_2\text{tBu}_4(\beta\text{-D-Arap1,2;3,4H}_{-4})$ (**13**) bis zu 8.2 ppm in $\text{Si}_2\text{tBu}_4(\alpha\text{-D-Lyxp1,4;2,3H}_{-4})$ (**19**).
- Die CIS-Werte von Kohlenstoffatomen, deren benachbarte Sauerstoffatome an ein Siliciumzentralatom binden, sind bei Ausbildung von Chelatsechsringen durchschnittlich geringer als bei Chelatfünfringen. Sie liegen zwischen 0.6 ppm in $\text{Si}_2\text{tBu}_4(\text{Me-}\beta\text{-D-Frup1,3;4,5H}_{-4})$ (**54**) und 8.3 ppm in $\text{Si}_2\text{tBu}_4(\text{Me-}\alpha\text{-D-Manp2,3;4,6H}_{-4})$ (**36**), wobei der CIS-Wert des exocyclischen Kohlenstoffatoms in fast allen Fällen deutlich geringer ist als der des Ringkohlenstoffatoms.
- Die CIS-Werte der mittleren Kohlenstoffatome in Chelatsechsringen sind immer negativ. Sie liegen zwischen -2.4 ppm in $\text{Si}_2\text{tBu}_4(\alpha\text{-D-Xylf1,2;3,5H}_{-4})$ (**15a**) und -11.8 ppm in $\text{Si}_2\text{tBu}_4(\beta\text{-D-Araf1,2;3,5H}_{-4})$ (**12**), wobei die Werte deutlich größere Beträge aufweisen, wenn die Hydroxymethylgruppe und die Hydroxygruppe, über die der Chelatsechsring ausgebildet wird, zu unterschiedlichen Seiten der Ringebene zeigen.
- Die CIS-Werte von offenkettigen Verbindungen scheinen in denselben Bereichen zu liegen wie bei Chelatringsbildung an Furanosen oder Pyranosen.
- Die CIS-Werte von Kohlenstoffatomen in Lactonen und Zuckeralkoholen sind mit denen in Furanosen und Pyranosen vergleichbar.
- Die CIS-Werte von Carboxy-Kohlenstoffatomen sind immer negativ, wenn das Siliciumzentralatom über die Carboxygruppe gebunden wird.

- Der CIS-Wert des Kohlenstoffatoms, das über das Stickstoffatom der *N*-Acetylgruppe in $\text{Si}_3\text{tBu}_6(\text{NeuNAc}1,2,4,5,7,9\text{H}_{-6}-1\kappa^2\text{O}^{1,2}:2\kappa\text{O}^4,2\kappa\text{N}^5:3\kappa^2\text{O}^{7,9})$ (**80**) an das Siliciumzentralatom bindet, ist -3.3 ppm.

In vielen Fällen, etwa bei disilylierten Produkten, wären jedoch nach der alleinigen Analyse von CIS-Werten noch immer mehrere Produkte möglich. Nicht nur in diesen Fällen erweist sich die ^{29}Si -NMR-Spektroskopie als extrem hilfreich, da das Signal des Siliciumzentralatoms in klar getrennten Bereichen liegt, je nachdem ob es sich um einen Chelatfünf- oder einen Chelatsechsring handelt.

- Bei der Ausbildung eines Chelatfünfrings über Hydroxy- und/oder Carboxygruppen liegt das zugehörige Signal im ^{29}Si -NMR-Spektrum immer im positiven Bereich, zwischen 13.5 ppm in $\text{Si}_2\text{tBu}_4(\text{Me-}\beta\text{-D-Frup}1,3;4,5\text{H}_{-4})$ (**54**) und 25.4 ppm in $\text{Si}_2\text{tBu}_4(\text{Ado}2,3\text{H}_{-2})$ (**5**) und $\text{Si}_2\text{tBu}_4(\beta\text{-D-Araf}1,2;3,5\text{H}_{-4})$ (**12**). Wird das Siliciumzentralatom nur über Hydroxygruppen gebunden, gilt auch der Umkehrschluss: Jedes Signal im positiven Bereich des Spektrums kann mit Sicherheit einem Chelatfünfring zugeordnet werden.
- Im negativen Bereich des Spektrums treten sowohl Signale von Chelatsechs- und Chelatsiebenringen auf, als auch von Siliciumatomen, die über nur ein Sauerstoffatom den Liganden binden oder überhaupt nicht.
- Bei Ausbildung eines Chelatsechsrings über Hydroxygruppen liegen die Signale im ^{29}Si -NMR-Spektrum zwischen -3.0 ppm in $(1S,6S,8R,13R)\text{-Si,Si,Si',Si'-}3,3,10,10\text{-Tetra-tert-butyl-}2,4,7,9,11,14\text{-hexoxa-}3,10\text{-disila-tricyclo}[4.8.0.0^{8,13}]\text{tetradecan}$ (**1**) und -11.0 ppm in $\text{Si}_2\text{tBu}_4(\alpha\text{-Xylf}1,2;3,5\text{H}_{-4})$ (**15**). Nur in einem Fall, $\text{Si}_2\text{tBu}_4(\text{meso-Tart}1,3;2,4\text{H}_{-4})$ (**69**) wird ein Chelatsechsring über eine Carboxygruppe ausgebildet, hier liegt das Signal mit 16.4 ppm in dem Bereich, der ansonsten für Chelatfünfringe üblich ist.
- Die Signale von Chelatsiebenringen liegen bei -4.4 , -5.6 und -12.6 ppm.
- Bindet eine tBu_2Si -Einheit über nur ein Sauerstoffatom den Liganden während die vierte Stelle durch eine Hydroxygruppe besetzt ist, liegen die Signale bei -3.3 , -3.6 , -7.8 und -11.1 ppm.

- In $\text{Si}_3\text{tBu}_6(\text{NeuNAc}1,2,4,5,7,9\text{H}_6\text{-}1\kappa^2\text{O}^{1,2}:2\kappa\text{O}^4,2\kappa\text{N}^5:3\kappa^2\text{O}^{7,9})$ (**80**) wird ein Chelatring unter Beteiligung der *N*-Acetylgruppe ausgebildet. Das Signal des Chelatfünfrings liegt bei -5.1 ppm.

3.5 Bevorzugte Bindungsmuster bei Monosilylierung

Betrachtet man nur die Verbindungen, bei denen theoretisch mehrere Bindungsstellen unter Ausbildung von Chelatringen verschiedener Größe möglich wären, zeigt sich zunächst bei den Aldopentosen, dass in keinem Fall die Ausbildung eines Chelatsechsrings über die Sauerstoffatome O3 und O5 einer Furanose auftritt. Im Fall des Adenosins kann dies jedoch durch Zugabe von Base im Überschuss realisiert werden, für freie *D*-Ribose und Methyl- β -*D*-ribofuranosid^[71] nicht. $\text{Si}(\text{tBu})_2(\beta\text{-D-Ribf}3,5\text{H}_{-2})$ (**8**) wird allerdings als eines von drei Produkten in einer Umsetzung mit zwei Äquivalenten DTBS-triflat erhalten. Dies ist das einzige Beispiel für ein monosilyliertes Produkt in einer Umsetzung im Molverhältnis 1:2 bei den reduzierenden Zuckern. Erhöht man schrittweise bis zu einem fünffachen Überschuss an DTBS-triflat, wird an **8** dennoch kein zweiter Chelatring ausgebildet.

Bei *D*-Ribose (und Adenosin) und *D*-Lyxose wird jeweils in einer Furanoseform ein Chelatfünfring über die Sauerstoffatome O2 und O3 ausgebildet. Die Hydroxygruppe am anomeren Zentrum ist jeweils so orientiert, dass sie zur anderen Seite der Ringebene zeigt wie der Chelatring. Mit *D*-Arabinose wird ein Chelatfünfring über die Sauerstoffatome O1 und O2 in der β -Furanoseform ausgebildet, aufgrund der *trans*-Stellung der Hydroxygruppen an C2 und C3 ist an einer Furanose die Ausbildung eines Chelatfünfrings anders nicht möglich. Mit *D*-Xylose entstehen bereits in einer äquimolaren Umsetzung nur disilylierte Produkte.

Diese Ergebnisse erscheinen umso erstaunlicher, wenn bedacht wird, dass $\text{tBu}_2\text{Si}(\text{OTf})_2$ in unzähligen Publikationen aus der organischen Chemie universell zum Schutz der Sauerstoffatome O3 und O5 an einer Vielzahl von Aldopentosederivaten eingesetzt wird.

Lediglich mit *D*-Arabinonsäure- γ -lacton und *D*-Xylonsäure- γ -lacton wird die Ausbildung eines solchen Chelatsechsrings beobachtet werden. Allerdings ist bei den Zuckersäurelactonen das Sauerstoffatom an C1 doppelt gebunden, womit für beide die einzige andere Möglichkeit einer Chelatringbildung über die *trans*-ständigen Hydroxygruppen an C2 und C3 wäre. Im Fall des *D*-Ribonsäure- γ -lactons sind diese beiden *cis*-ständig, als Produkt entsteht wiederum quantitativ $\text{Si}_2\text{tBu}_4(\text{OH})(\text{D-Rib1A}4/2,3;5\text{H}_{-3})$ (**56**).

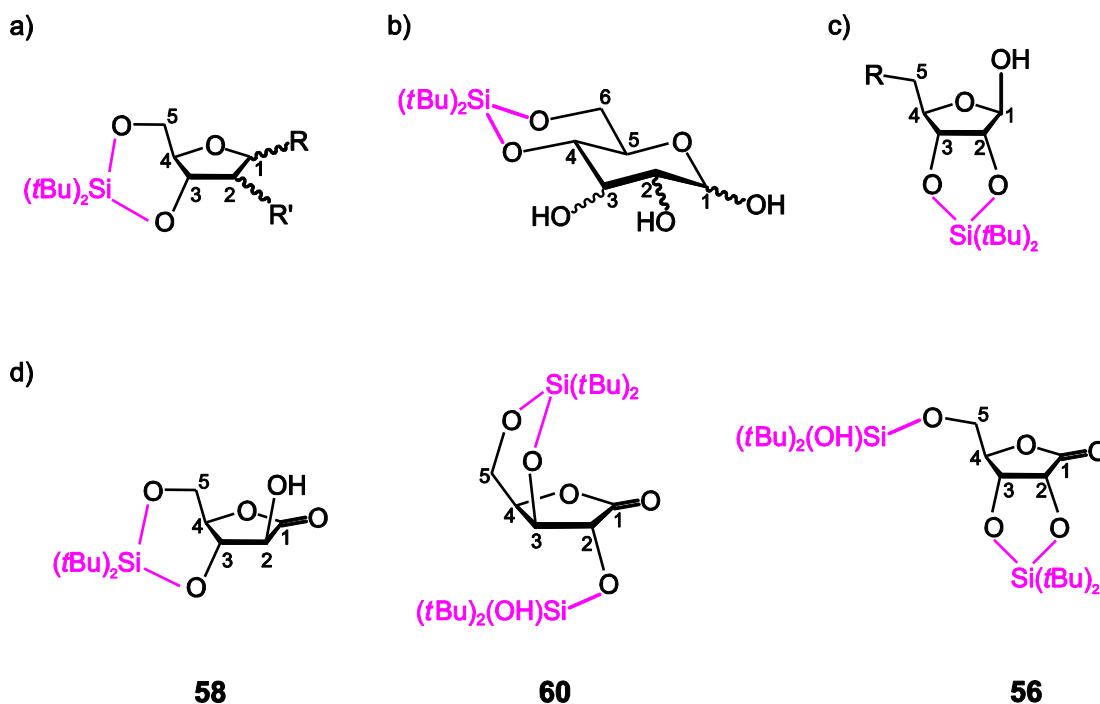


Abbildung 3.1: Bindungsmuster bei Monosilylierung. a) Bildung eines Chelatsechsrings über die Sauerstoffatome O3 und O5 einer Furanose oder eines Derivates, ein Motiv, das aus der Literatur bekannt ist. b) Bildung eines Chelatsechsrings über die Sauerstoffatome O4 und O6 einer Pyranose. Mit allen eingesetzten Aldohehexosen konnte mindestens ein solches Produkt erhalten werden. c) Chelatfünfringbildung über die Sauerstoffatome O2 und O3 einer Furanose, während die beiden anderen Reste zur anderen Seite der Ringebene zeigen, ergibt besonders günstige Produkte. Mit $R=CH_2OH$ ergibt sich $Si(tBu)_2(\beta-D-Alf2,3H_2)$ (**21**), das einzige furanoide, monosilylierte Produkt mit einer Aldohehexose. d) Die Produkte mit den Aldopentonsäuren. Bei *trans*-ständigen Hydroxygruppen an C2/C3 wird ein Chelatsechsechring über die Sauerstoffatome O3 und O5 ausgebildet.

Bei den Aldohehexosen gibt es ebenfalls die Möglichkeit der Ausbildung eines Chelatsechsrings über eine exocyclische Hydroxymethyl- und eine Hydroxygruppe – wenn sie als Pyranosen vorliegen. Mit allen in dieser Arbeit eingesetzten Aldohehexosen konnten Produkte mit Chelatsechsechring über die Sauerstoffatome O4 und O6 identifiziert werden. Nur mit *D*-Allose wird außerdem eine β -Furanose mit Chelatfünfring über die Sauerstoffatome O2 und O3 erhalten. $Si(tBu)_2(\beta-D-Alf2,3H_2)$ (**21**) ist die zu $Si(tBu)_2(\beta-D-Ribf2,3H_2)$ (**6**) analoge C6-Verbindung, in beiden Fällen zeigen die Reste an C1 und C4 von der Ringebene aus gesehen nach oben, während der Chelatfünfring nach unten zeigt, was sterisch besonders begünstigt zu sein scheint. Das einzige andere furanoide Produkt innerhalb der Aldosen, bei dem eine solche Anordnung realisierbar wäre, ist $Si(tBu)_2(\alpha-D-Glcf1,2H_2)$, auf dessen Bildung es jedoch in keiner Umsetzung Hinweise gibt. Möglicherweise ist dieses aufgrund der Beteiligung der acidesten Hydroxygruppe an C1 wieder ungünstiger.

Der Vorteil eines Chelatsechsrings über die Sauerstoffatome O4 und O6 ist klar: durch die Beteiligung der exocyclischen Hydroxymethylgruppe kann ein weiterer stabiler Sessel ausgebildet werden. Mit den verwendeten methylierten Aldohexosen wurde ebenfalls in jedem Fall eine Bindung über O4/O6 beobachtet.

Insgesamt fällt auf, dass in den meisten Fällen, in denen dies möglich ist, die Hydroxygruppe an C1 nicht an der Siliciumbindung beteiligt ist. Aufgrund der Stabilisierung durch das Ringsauerstoffatom ist das Wasserstoffatom an O1 das acideste. Aus verschiedenen anderen Arbeiten mit großen schweren Zentralatomen wie Palladium(II) ist eine Bevorzugung dieser Hydroxygruppe für die Koordination bekannt.^[48] Auch in diversen Verbindungen mit fünffach koordiniertem Silicium ist stets eine Koordination über O1 zu beobachten. Die Erniedrigung der Koordinationszahl auf vier hat eine Steigerung der Lewis-Acidität des Siliciumzentralatoms zur Folge. Für die Bildung stabiler Chelatringe sind damit Hydroxygruppen höherer Lewis-Basizität bevorzugt.

Weder mit den Ketopentosen noch mit den -hexosen konnte ein monosilyliertes Produkt erhalten werden. In jedem Fall waren die ¹³C-NMR-Spektren von extrem schlechter Qualität und zeigten Signale im Bereich der Carbonsäuren an.

Die monosilylierten Produkte mit den Weinsäuren und *N*-Acetylneuraminsäure werden später besprochen.

3.6 Bevorzugte Bindungsmuster bei Disilylierung

3.6.1 Offenkettige Produkte und die Anwendbarkeit einer *threo* / *erythro*-Regel

3.6.1.1 Aldosen

Die Bildung offenkettiger Aldehydspezies wurde im Rahmen dieser Arbeit zunächst bei allen vier Aldopentosen beobachtet. Si₂tBu₄(D-Lyxα2,4;3,5H₋₄) (**18**) konnte als einzige kristallin erhalten werden, Si₂tBu₄(D-Ribα2,4;3,5H₋₄) (**9**), Si₂tBu₄(D-Araα2,3;4,5H₋₄) (**11**) und Si₂tBu₄(D-Xylα2,3;4,5H₋₄) (**14**) wurden durch NMR-Spektroskopie identifiziert. Die offenkettige Aldehydform liegt im Lösungsgleichgewicht der Aldopentosen trotz ihrer Schlüsselfunktion als Intermediat zwischen allen anderen Formen zu unter 0.05 % vor und ist durch NMR-

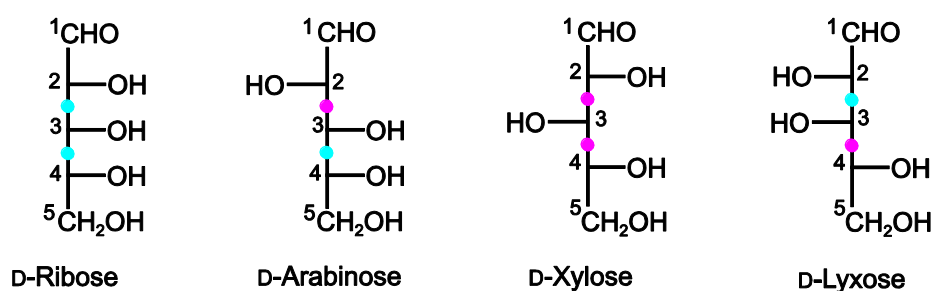


Abbildung 3.2: Die vier Aldopentosen in der Fischer-Projektion. *Threo*-ständige Hydroxygruppen sind durch einen pinken Punkt, *erythro*-ständige durch einen blauen Punkt markiert.

Spektroskopie nicht detektierbar.^[17] Bisher existiert keine einzige Kristallstruktur mit einem offenkettigen Aldehydisomer als Ligand.

Beim Vergleich der vier Produkte zeigt sich, dass in **11** und **14** das Zuckerrückgrat durch zwei Chelatfünfringe gebunden wird, während in **9** und **18** zwei Chelatsechsringe ausgebildet werden. Um diese Beobachtung zu erklären, muss die Anordnung der Hydroxygruppen in den Edukten analysiert werden (Abbildung 3.2). Anhand von Komplexverbindungen mit Zuckeralkoholen und Palladium konnten einige Regeln für die Produktstabilität in Abhängigkeit von der Anordnung der Hydroxygruppen aufgestellt werden:^[72] demnach entstehen besonders stabile Chelatfünfringe über *threo*-ständige Hydroxygruppen. In Molekülen mit ausnahmslos *erythro*-ständigen Hydroxygruppen findet eine Komplexbildung über die terminalen Hydroxyfunktionen statt. Komplexe mit Chelatfünfringen über *erythro*-ständige Hydroxygruppen weisen die geringste Stabilität auf. Besonders stabile mehrfach metallierte Produkte werden erhalten, wenn zwei Chelatfünfringe über jeweils *threo*-ständige Hydroxygruppen miteinander *erythro*-verknüpft werden. Der Vorteil einer *threo*- gegenüber einer *erythro*-Anordnung ist leicht zu verstehen, wenn man die Stereochemie miteinbezieht: bei *threo*-Anordnung der Hydroxygruppen können sich die voluminösesten Reste am besten ausweichen, siehe Abbildung 3.3.

Anhand der vier Produkte mit den Aldopentosen können für Silicium-Chelatringe folgende Regeln abgeleitet werden:

- Sind von den vier Hydroxygruppen jeweils zwei zueinander *threo* angeordnet, werden zwei Chelatfünfringe ausgebildet: D-Arabinose und D-Xylose.
- Sind von den vier Hydroxygruppen zwei, die bei Mehrfachsilylierung einen Chelatfünfring bilden würden, *erythro* angeordnet, werden stattdessen zwei Chelatsechsringe ausgebildet: D-Ribose und D-Lyxose.

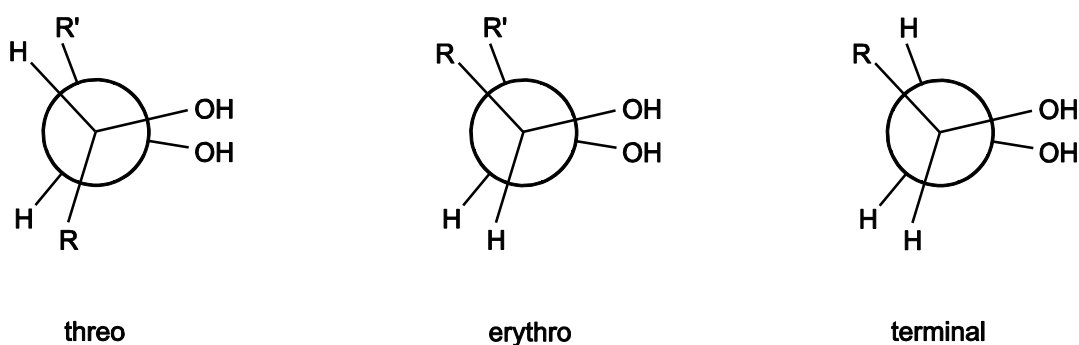


Abbildung 3.3: Verschiedene Möglichkeiten, die Hydroxygruppen räumlich anzuordnen, dargestellt in der NEWMAN-Projektion.

Bei den Aldohexosen kann nur im Fall der D-Allose die Bildung einer offenkettigen Spezies beobachtet werden. Aufgrund fehlender Eduktwerte können keine CIS-Werte bestimmt werden. Mit der Hilfe von zwei Signalen im Chelatsechsringbereich des ^{29}Si -NMR-Spektrums lässt sich die Anzahl möglicher Produkte auf zwei begrenzen: $\text{Si}_2\text{tBu}_4(\text{D-Allo}2,4;3,5\text{H}_{-4})$ (**22a**) und $\text{Si}_2\text{tBu}_4(\text{D-Allo}3,5;4,6\text{H}_{-4})$ (**22b**). Da bei D-Allose wie bei D-Ribose alle Hydroxygruppen zueinander *erythro* angeordnet sind, erfüllt die Bildung von Chelatsechsringen die eben aufgestellten Regeln. Allerdings können sie somit nicht herangezogen werden, um zu klären, welches der beiden Produkte tatsächlich vorliegt.

3.6.1.2 Aldonsäuren

Die unter 3.6.1.1 genannten Regeln können nicht mehr angewendet werden, wenn statt der Aldopentosen die Aldopentonsäuren eingesetzt werden. In der offenkettigen Form unterscheiden sie sich nur durch die Substitution der Aldehydfunktion durch eine Carboxygruppe, die Anordnung der Hydroxygruppen an C2 bis C5 ist identisch. Mit den Aldopentonsäuren können zwei offenkettige Produkte erhalten werden, $\text{Si}_2\text{tBu}_4(\text{D-Rib}1\text{A}2,4;3,5\text{H}_{-4})$ (**57**) und $\text{Si}_2\text{tBu}_4(\text{D-Ara}1\text{A}2,4;3,5\text{H}_{-4})$ (**59**), jedoch auch nur, wenn durch die vorherige Umsetzung mit NaOH die offenkettige Form erzwungen wird. Eine Umsetzung der Lactone mit DTBS-triflat im molaren Verhältnis 1:2 hatte in keinem Fall die Öffnung des Lactons zur Folge. In **57** und **59** werden jeweils zwei Chelatsechsringe ausgebildet, im Fall der D-Arabinonsäure widerspricht das den eben aufgestellten Regeln (siehe oben).

Mit dem Natriumsalz der D-Gluconsäure wird ebenfalls die Bildung eines offenkettigen Produktes mit zwei Chelatsechsringen beobachtet. Unter Anwendung der oben an den

Aldosen aufgestellten *threo*-/*erythro*-Regeln sollte es sich bei diesem um $\text{Si}_2\text{tBu}_4(\text{D-Glc1A3,5;4,6H}_{-4})$ handeln. Obwohl aufgrund der schlechten Spektrenqualität die Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum nicht über 2D-Experimente zugeordnet werden können, wird die Verbindung dennoch als $\text{Si}_2\text{tBu}_4(\text{D-Glc1A2,4;3,5H}_{-4})$ (**62**) identifiziert. Mit allen anderen Aldohexonsäuren werden in den Umsetzungen mit den offenkettigen Natriumsalzen keine offenkettigen Produkte erhalten.

3.6.1.3 Weinsäuren und Zuckeralkohole

Die beiden Hydroxygruppen der D- und L-Weinsäure sind zueinander *threo* angeordnet, im Fall der *meso*-Weinsäure sind sie *erythro*-ständig. Im Gegensatz zu den Aldonsäuren werden hier bei Disilylierung nicht grundsätzlich Chelatsechsringe ausgebildet, sondern nur im Fall der *meso*-Weinsäure. D- und L-Weinsäure werden über je zwei Chelatfünfringe gebunden. Diese Produkte stehen im Gegensatz zu der Vermutung, dass Chelatfünfringe dann besonders stabil sind, wenn sie zueinander *erythro*-ständig sind. Zumindest hier scheint das Gegenteil der Fall zu sein.

Mit Threitol und Erythritol können weder die an den Aldosen aufgestellten Regeln für die Ausbildung von Chelatfünf- oder Chelatsechsringen angewendet werden, noch verhalten sie sich wie ihre analogen Carboxyverbindungen, die Weinsäuren: Sowohl mit L-Threitol als auch mit Erythritol wird in einer Umsetzung mit DTBS-triflat im Molverhältnis 1:2 ein Produkt erhalten, in dem zwei tBu_2Si -Einheiten über Chelatsechsringe binden. Mit L-Threitol ist zusätzlich ein disilyliertes Produkt mit zwei Chelatfünfringen NMR-spektroskopisch nachweisbar.

Mit D-Mannitol und DTBS-triflat erhält man aus einer Umsetzung im molaren Verhältnis 1:1 und 1:2 ein ^{13}C -NMR-Spektrum mit nur einer Produktspezies, $\text{Si}_2\text{tBu}_4(\text{D-Mann2,4;3,5H}_{-4})$ (**76**). Trotz der *threo*-Stellung der Hydroxygruppen werden hier Chelatsechsringe ausgebildet.

Aus einer Umsetzung im Molverhältnis 1:3 erhält man dagegen innerhalb weniger Wochen Kristalle von $\text{tBu}_6\text{Si}_3(\text{D-Mann1,2;3,4;5,6H}_{-6})$ (**77**); diese Verbindung erfüllt sämtliche Regeln, die sich an Aldosen aufstellen ließen: Drei Chelatfünfringe werden über jeweils *threo*-ständige bzw. terminale Hydroxygruppen ausgebildet, diese sind zueinander jeweils *erythro* angeordnet. Wie in allen anderen offenkettigen Produkten dieser Arbeit werden bei dieser Verbindung nur Chelatringe gleicher Größe gebildet. Zudem zeigt sich, wie mit *N*-Acetylneuraminsäure (vergleiche Kapitel 3.9), dass bei ausreichender Anzahl an funktionellen Gruppen auch eine Trisilylierung ohne Überschuß des Siliciumeduktes möglich ist.

3.6.1.4 Ketosen

Bei den Ketosen ist der Anteil der offenkettigen Form im Lösungsgleichgewicht um etwa das Zehnfache gegenüber den Aldosen erhöht. Dennoch gibt es bei den Ketopentosen keinerlei Hinweise auf die Bildung offenkettiger Produkte. Disilylierte Produkte mit offenkettiger D-Ribulose und D-Xylulose müssten aufgrund der Ketogruppe an C2 jeweils unter Ausbildung eines Chelatsechsrings über die Sauerstoffatome O1 und O3 und eines Chelatfünfrings über O4 und O5 gebildet werden. Mehrfach silylierte offenkettige Produkte mit Chelatringen verschiedener Größen konnten im Rahmen dieser Arbeit mit keinem Liganden gefunden werden. Auch in früheren Arbeiten mit Zuckeralkoholen und verschiedenen Zentralmetallen oder mit Bor und Deoxyzuckern wurden solche Produkte nicht beobachtet.^[54, 72, 73]

Mit den Ketoheptosen D-Psicose und D-Fructose können offenkettige disilylierte Produkte beobachtet werden, in beiden Fällen als Hauptprodukt und Bindung über zwei Chelatsechsringe. $\text{Si}_2\text{tBu}_4(\text{D-Fruk1,3;4,6H}_{-4})$ (**51**) wird anhand von CIS-Werten identifiziert, mit D-Psicose kann mit den vorhandenen experimentellen Daten nicht zwischen $\text{Si}_2\text{tBu}_4(\text{D-Psik1,3;4,6H}_{-4})$ (**50a**) und $\text{Si}_2\text{tBu}_4(\text{D-Psik3,5;4,6H}_{-4})$ (**50b**) unterschieden werden. Unter Anwendung der mit den Aldosen aufgestellten Regeln muss jedoch davon ausgegangen werden, dass **50a** gebildet wird: Die Anordnung der Hydroxygruppen an C3 bis C6 entspricht exakt der Anordnung der Hydroxygruppen an C2 bis C5 bei D-Arabinose, welche über zwei Chelatfünfringe gebunden wird. Die Ausbildung eines Chelatsechsrings über die Sauerstoffatome O1 und O3 scheint bei Ketosen besonders günstig zu sein. Zusätzlich kann bei Ketoheptosen ein zweiter Chelatring dann nur noch über die Sauerstoffatome O4 und O6 gebildet werden, wenn man wiederum die Bildung eines Produktes mit Chelatringen verschiedener Größen ausschließt. Im Fall der Ketosen findet also bevorzugt eine Bindung über die acidesten Hydroxygruppen des Liganden statt. Sowohl die Hydroxygruppe an C1 als auch die an C3 weisen aufgrund der direkten Nachbarschaft zur elektronenziehenden Ketogruppe deutlich höhere Aciditäten als die übrigen Hydroxygruppen auf. Mit Methyl- β -D-fructopyranosid wird durch die Bildung von $\text{Si}(\text{tBu})_2(\text{Me-}\beta\text{-D-Frup1,3H}_{-2})$ (**53**) gezeigt, dass dies auch für die halbacetalischen Ringformen gilt.

3.6.2 Furanosen und Pyranosen

3.6.2.1 Aldosen

Ein Vergleich aller disilylierter Produkte mit Aldosen zeigt, dass in den meisten Fällen zumindest eines der Produkte den bei Monosilylierung aufgetreten Chelatring enthält und ein weiterer über die restlichen Hydroxygruppen ausgebildet wird, siehe Tabelle 3.1. Dazu kommt es nur dann nicht, wenn:

- dafür die Ausbildung eines Chelatfünfrings über *trans*-ständige Hydroxygruppen von Nöten wäre. Ausnahmen sind einige Glucosederivate, siehe Abschnitt 3.7.
- dies sterisch unmöglich ist, wie bei D-Lyxose (die Hydroxygruppe an C1 und die Hydroxymethylgruppe an C5 sind zu unterschiedlichen Seiten des Rings orientiert).
- in einer Pyranose die acideste Hydroxygruppe an C1 an der Ausbildung des zweiten Chelatrings beteiligt sein müsste, wie es der Fall ist bei D-Glucose und D-Galactose. In beiden Fällen wird stattdessen ein disilyliertes furanoides Produkt unter Einbeziehung von O1 gebildet. (Das gilt natürlich nur für Hexosen, bei Pentosen müssen ohnehin alle Hydroxygruppen verestert werden.)

Vergleicht man zudem alle charakterisierten Verbindungen mit den Produkten, deren Ausbildung theoretisch möglich wäre, auf die es jedoch keine Hinweise gibt, fällt außerdem auf, dass

- es nicht zur Ausbildung von disilylierten Produkten kommt, wenn beide Chelatringe zur gleichen Seite der Ringebene zeigen würden.
- an keiner Furanose und an keiner Pyranose ein Chelatsechsring ausgebildet wird, es sei denn, unter Beteiligung der Hydroxymethylgruppe.

Tabelle 3.1: a) Die Produkte der Umsetzungen der Aldosen mit DTBS-triflat im Molverhältnis 1:1. b) Die Produkte, die aus den monosilylierten Verbindungen in a) durch eine zweite DTBS-Einheit entstehen könnten. c) Weitere mögliche disilylierte Produkte mit der entsprechenden Aldose. Alle schwarz dargestellten Produkte wurden nachgewiesen, auf die grau dargestellten gibt es keine Hinweise.

	a)	b)	c)
D-Ribose	$\beta f 2,3$	$\beta f 1,5;2,3$	$\alpha f 1,2;3,5$ $\alpha p 1,2;3,4$
D-Arabinose	$\beta f 1,2$	$\beta f 1,2;3,5$	$\beta p 1,2;3,4$ $(\alpha f 1,3;2,5)$
D-Xylose			$\alpha f 1,2;3,5$ $\beta p 1,3;2,4$
D-Lyxose	$\alpha f 2,3$	-	$\alpha p 1,4;2,3$ $\beta f 1,2;3,5$
D-Allose	$\beta p 4,6$ $\beta f 2,3$	$\beta p 2,3;4,6$ $\beta f 2,3;5,6$	$\alpha p 2,3;4,6$ $\alpha p 1,2;3,4$ $\alpha p 1,2;4,6$ $\beta f 1,5;2,3$ $\alpha f 1,2;3,5$ $\alpha f 1,2;5,6$ $\alpha f 2,3;5,6$
D-Glucose	$\alpha p 4,6$ $\beta p 4,6$	$\alpha p 1,2;4,6$ $\beta p 1,3;4,6$	$\alpha f 1,2;3,5$ $\beta p 1,3;2,4$
D-Mannose	$\alpha p 4,6$	$\alpha p 2,3;4,6$	$\beta p 1,2;4,6$ $\beta p 2,3;4,6$ $\alpha p 1,4;2,3$ $\beta f 1,5;2,3$
L-Gulose	$\beta p 4,6$	$\beta p 2,3;4,6$	$\beta f 2,3;5,6$ $\alpha p 1,2;4,6$ $\alpha p 2,3;4,6$ $\alpha f 2,3;5,6$ $\alpha f 1,2;5,6$
D-Galactose	$\alpha p 4,6$ $\beta p 4,6$	$\alpha p 1,2;4,6$ $\beta p 1,3;4,6$	$\alpha f 1,2;5,6$ $\beta f 1,3;5,6$

3.6.3 Ketosen

Da mit keiner Ketose, die mindestens vier Sauerstoffatome zur Verfügung stellt, ein monosilyliertes Produkt erhalten und charakterisiert werden konnte, kann ein Vergleich wie bei den Aldosen nicht durchgeführt werden. Die geringe Anzahl an analysierten Produkten insgesamt erschwert außerdem die Aufstellung von Regeln, genauso wie die Tatsache, dass die Ketopentosen im Gegensatz zu den Aldopentosen nicht in der Lage sind, Pyranosen auszubilden.

Bei den mit den Ketopentosen erhaltenen Produkten, $\text{Si}_2(\text{tBu})_4(\beta\text{-L-Rul}f1,2;3,4\text{H}_{-4})$ (**47**), $\text{Si}_2(\text{tBu})_4(\beta\text{-D-Xul}f1,4;2,3\text{H}_{-4})$ (**48**) und $\text{Si}_2(\text{tBu})_4(\alpha\text{-D-Xul}f1,3;2,4\text{H}_{-4})$ (**49**) treten gleichermaßen Chelatfünf- und Chelatsechsringe auf. Ebenso wird auch hier die Ausbildung eines Chelatsiebenrings beobachtet. Bei der Analyse der Edukte zeigt sich, dass für Xylulose die beiden einzigen möglichen disilylierten Produkte gebildet werden, mit Ribulose wäre außerdem die äquivalente Verbindung zu **47** in der α -Furanose möglich, deren Bildung kann aufgrund der schlechten Spektrenqualität nicht mit Sicherheit ausgeschlossen werden.

Bei den Ketohexosen können nur zwei nicht-offenkettige Produkte analysiert werden, eines mit D-Fructose und eines mit L-Sorbose. In beiden liegt die Ketose in der Pyranoseform vor. In $\text{Si}_2\text{tBu}_4(\beta\text{-D-Frup}1,3;4,5\text{H}_{-4})$ (**52**) erinnert die Bindungssituation über die Sauerstoffatome O1 und O3 stark an den bei jeder Aldohexose aufgetretenen Chelatsechsring über O4 und O6. Einziger Unterschied ist die zusätzliche Hydroxygruppe am mittleren Kohlenstoffatom, C2 bei den Ketosen. Besonders günstig scheint dieser Chelatsechsring zu sein, wenn die Hydroxy- und die Hydroxymethylgruppe zu verschiedenen Seiten der Ringebene zeigen, wie es in der β -Fructopyranose der Fall ist.

In $\text{Si}_2\text{tBu}_4(\alpha\text{-L-Sorp}1,2;3,4\text{H}_{-4})$ (**55**) tritt erstmals bei einem reduzierenden Zucker ein Chelatfünfring über zwei *trans*-ständige Hydroxygruppe einer Pyranose auf. Vergleicht man **55** mit allen anderen pyranoiden Produkten, die mit zwei DTBS-Einheiten möglich wären, fällt auf, dass für jedes andere die Ausbildung von Chelatsechsringen nötig wäre. Bereits bei den Aldosen war aufgefallen, dass solche Produkte eher nicht auftraten.

Tabelle 3.2: a) Die Produkte der Umsetzungen der Ketosen mit DTBS-triflat im Molverhältnis 1:2. b) Weitere mögliche disilylierte Produkte mit der entsprechenden Ketose, die jedoch nicht nachgewiesen werden konnten.

	a)	b)	
L-Ribulose	$\beta f 1,2;3,4$	$\alpha f 1,2;3,4$	
D-Xylulose	$\beta f 1,4;2,3$ $\alpha f 1,3;2,4$	-	
D-Fructose	$\beta p 1,3;4,5$	$\beta p 2,3;4,5$ $\alpha p 1,3;2,4$ $\alpha f 1,3;4,6$ $\beta f 1,2;4,6$ $\beta f 1,3;5,6$	$\alpha p 1,3;4,5$ $\alpha f 1,2;4,6$ $\alpha f 1,3;2,4$ $\beta f 2,3;4,6$
L-Sorbose	$\alpha p 1,2;3,4$	$\alpha p 1,2;3,5$ $\beta p 2,4;3,5$ $\alpha f 1,2;4,6$ $\beta f 1,2;4,6$	$\beta p 1,3;2,4$ $\beta p 1,2;3,5$ $\alpha f 2,3;4,6$ $\beta f 1,3;4,6$

3.7 Chelatfünfringbildung über *trans*-ständige Hydroxygruppen

Beim kleinen, hoch geladenen Silicium(IV) als Zentralatom ist grundsätzlich davon auszugehen, dass für die Bindung einer Diolfunktion die Hydroxygruppen eine Anordnung aufweisen müssen, bei welcher der Torsionswinkel eine bestimmte Größe nicht überschreitet. An Pyranosen in perfekter 1C_4 - oder 4C_1 -Konformation beträgt dieser für *trans*-ständige Hydroxygruppen im Fall äquatorialer Stellung 60° . Entsprechend wird für keine einzige Aldose die Ausbildung eines Chelatfünfrings über diese beobachtet. Bei D-Xylose, für die zumindest in den β -Formen alle Hydroxygruppen *trans* zueinander stehen, wird überhaupt kein monosilyliertes Produkt beobachtet. Wird stattdessen Methyl- β -D-xylopyranosid eingesetzt, erhält man $\text{Si}(\text{tBu})_2(\text{OH})(\text{Me-}\beta\text{-D-Xylp3H}_{-1})$ (**16**). Sowohl D-Glucose als auch D-Galactose weichen bei der Bildung eines disilylierten Produktes auf Furanosen aus, auf eine Chelatfünfringbildung über die *trans*-ständigen Hydroxygruppen einer Pyranose an C2/C3 gibt es keinerlei Hinweise. Die in ihrer Konformation fixierten methylierten Derivate Methyl- β -D-glucopyranosid und Methyl- β -D-galactopyranosid bilden wiederum Produkte, in welchen tBu_2Si -Einheiten über nur ein Sauerstoffatom (O3) an das Zuckermolekül binden.

Mit dem Glucosederivat Levoglucosan (1,6-Anhydro- β -D-glucopyranose) und DTBS-triflat konnte bereits 2009 ein Produkt kristallin erhalten werden, in welchem ein Chelatfünfring über die *trans*-ständigen Sauerstoffatome O3 und O4 ausgebildet wird.^[55] Dabei klappt die 1C_4 -Konformation in eine verdrehte ${}^3T_{C_4}$ -Konformation um, wodurch der Diederwinkel nur noch knapp 46° beträgt. Mit $\text{Si}_2t\text{Bu}_4(\text{Me-}\alpha\text{-D-Glcp2,3:4,6H}_{-4})$ (**30**) konnte im Rahmen dieser Arbeit ebenfalls eine Verbindung eines Glucosederivates kristallin erhalten werden, in der ein Chelatfünfring über die *trans*-ständigen Hydroxygruppen an O2 und O3 ausgebildet wird. Die 4C_1 -Konformation bleibt dabei erhalten, der Diederwinkel wird auf 45° verkleinert. Völlig unklar ist, warum diese Verbindung ausgerechnet mit methylierter Glucose in α -, nicht jedoch in β -Konfiguration erhalten wird. Sterisch sollte die *trans*-Stellung der OMe-Gruppe an C1 zum Chelatfünfring in β -Konfiguration deutlich günstiger sein. $\text{Si}_2t\text{Bu}_4(\text{D-Glc1A5/2,3;4,6H}_{-4})$ (**61**) ist die dritte Verbindung, in der ein Chelatfünfring über zwei *trans*-ständige Sauerstoffatome ausgebildet wird. Wie bei den beiden eben genannten handelt es sich um ein nicht mehr reduzierendes Glucosederivat. Der Diederwinkel beträgt 44° .

$\text{Si}_2t\text{Bu}_4(\alpha\text{-L-Sorp1,2;3,4H}_{-4})$ (**55**) ist die einzige Verbindung mit einem reduzierenden Zucker, in der die Ausbildung eines Chelatfünfrings über zwei *trans*-ständige Hydroxygruppen beobachtet werden kann. Die Ausbildung von zwei Chelatringen an einer pyranoiden Sorbose wäre nur mit mindestens einem Chelatsechsring möglich, was besonders ungünstig zu sein scheint, da dies bei keinem Produkt auftritt. Warum allerdings nicht, wie bei den disilylierten Produkten mit D-Glucose und D-Galactose, auf eine Furanose ausgewichen wird, ist völlig unklar. Insgesamt wären vier furanoide Produkte denkbar (siehe Tabelle 3.2), für keines wäre die Ausbildung ungewöhnlicher Chelatringe nötig. Im Fall einer über die Sauerstoffatome O1/O3 und O4/O6 gebundenen β -Furanose würden außerdem die beiden Chelatringe zu unterschiedlichen Seiten der Ringebene zeigen, was besonders günstig sein sollte.

3.8 Bindung über schwach basische Sauerstoffatome

Bei den reduzierenden Aldosen hatte sich gezeigt, dass eine Siliciumbindung nicht über die acideste Hydroxygruppe am Kohlenstoffatom C1 stattfindet – soweit dies unter Ausbildung einer möglichst großen Anzahl an Chelatringen möglich ist. Bei den offenkettigen Aldonsäuren gab es dann erwartungsgemäß keinerlei Hinweise auf die Bindung einer DTBS-Einheit über die Carboxygruppe. Umso erstaunlicher waren hiernach die Ergebnisse mit den verschiedenen Weinsäuren: Bei einer äquimolaren Umsetzung mit DTBS-triflat entsteht sowohl mit D- und L-Weinsäure (mit *threo*-ständigen Hydroxygruppen), als auch mit *meso*-Weinsäure (mit *erythro*-

ständigen Hydroxygruppen) nur ein monosilyliertes Produkt unter Ausbildung eines Chelatfünfrings über die Carboxy- und die α -Hydroxygruppe. Mit weiteren Modellverbindungen wie Glycolsäure, Malonsäure und Citramalsäure konnte ebenfalls die Bindung einer DTBS-Einheit an die Carboxygruppe nachgewiesen werden. Nur im Fall der Weinsäuren wird jedoch die Bindung der Carboxygruppe gegenüber einer Bindung über zwei Hydroxygruppen klar bevorzugt. Bei den Umsetzungen in verschiedenen Stöchiometrien mit *N*-Acetylneuraminsäure zeigte sich, dass der erste Chelatring über die Glycerolseitenkette gebildet wird, die Bindung der Carboxygruppe wird nur gegenüber der *N*-Acetylgruppe bevorzugt (siehe 3.9).

3.9 *N*-Acetylneuraminsäure

Die *N*-Acetylneuraminsäure besitzt im Vergleich mit den anderen Kohlenhydraten dieser Arbeit die längste Kohlenstoffatomkette und die meisten funktionellen Gruppen – Keto-, Hydroxy-, Carboxy und *N*-Acetylgruppe(n). Trotz der Komplexität entspricht die Bildung der Produkte den Erwartungen: die erste DTBS-Einheit bindet über die Glycerolseitenkette, es entsteht $\text{Si}t\text{Bu}_2(\text{NeuNAc}7,9\text{H}_{-2}-\kappa^2\text{O}^{7,9})$ (**78**). Aufgrund der geringeren Acidität gegenüber einer Bindung über die Sauerstoffatome O1 und O2 war eine Bindung an der Seitenkette zu erwarten. Da die Hydroxygruppen an C7 und C8 *erythro* zueinander angeordnet sind, entspricht auch die Ausbildung eines Chelatsechsrings den Erwartungen.

Die zweite DTBS-Einheit wird in einem Chelatfünfring über die α -Hydroxycarbonsäureeinheit an C1 und C2 gebunden, es entsteht $\text{Si}_2t\text{Bu}_4(\text{NeuNAc}1,2,7,9\text{H}_{-4}-1\kappa^2\text{O}^{1,2}:2\kappa^2\text{O}^{7,9})$ (**79**). Dass eine Siliciumbindung über Carboxygruppen trotz der Präferenz für basischere Hydroxygruppen möglich ist, hatte sich bereits bei den Weinsäuren gezeigt.

Durch Zugabe eines dritten Äquivalents DTBS-triflat wird die Ausbildung eines Chelatfünfrings über die Hydroxygruppe an C4 und die *N*-Acetylfunktion an C5 realisiert, $\text{Si}_3t\text{Bu}_6(\text{NeuNAc}1,2,4,5,7,9\text{H}_{-6}-1\kappa^2\text{O}^{1,2}:2\kappa\text{O}^4,2\kappa\text{N}^5:3\kappa^2\text{O}^{7,9})$ (**80**) entsteht quantitativ. Damit zeigt sich zum wiederholten Mal, dass jede DTBS-Einheit einen Liganden bindet – soweit dies irgendwie möglich ist. Mit quadratisch-planar koordiniertem Palladium(II) musste beispielsweise schon für ein mono- oder dimetalliertes Produkt im Pd-Überschuss gearbeitet werden, eine Bindung über die *N*-Acetylgruppe konnte auch im fünffachen Überschuss nicht beobachtet werden.^[74, 75]

3.10 Kristallstrukturen

20 der im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten und charakterisierten Verbindungen konnten kristallin erhalten werden. Bei einem Vergleich dieser Verbindungen fällt auf, dass nur eine einzige von ihnen, $\text{Si}t\text{Bu}_2(\text{OH})(\text{Me-}\beta\text{-D-Xylp3H}_{-1})$ (**16**), durch nur eine $t\text{Bu}_2\text{Si}$ -Einheit gebunden wird. Von den Verbindungen mit nur einem Chelatring konnte keine kristallin erhalten werden. Kristallstrukturen wurden von disilylierten Verbindungen mit Chelatfünf-, Chelatsechs- und Chelatsiebenringen erhalten. Geht man allgemein davon aus, dass es für besonders stabile Siliciumverbindungen eines bestimmten O-Si-O-Winkels bedarf, so fallen die nicht unerheblichen Unterschiede beim Vergleich dieser in den verschiedenen Chelatringen auf. Allen Verbindungen gemeinsam ist der in Bezug auf den Tetraederwinkel erheblich vergrößerte $t\text{Bu-Si-}t\text{Bu}$ -Winkel. Er liegt zwischen 115.8° in $\text{Si}_2t\text{Bu}_4(\alpha\text{-D-Lyxp1,4;2,3H}_{-4})$ (**19**) und 121.1° in $\text{Si}_2t\text{Bu}_4(\text{meso-Tart1,3;2,4H}_{-4})$ (**69**) und ist durch den hohen Platzbedarf der raumgreifenden *tertiär*-Butylgruppen zu erklären. Die O-Si-O-Winkel sind erwartungsgemäß in Chelatfünfringen am kleinsten, sie liegen zwischen 94.7° in $\text{Si}_2t\text{Bu}_4(\text{L-Tart1,2;3,4H}_{-4})$ (**67b**) und 97.7° in $\text{Si}_2t\text{Bu}_4(\text{Me-}\alpha\text{-D-Glcp2,3;4,6H}_{-4})$ (**30**) und liegen damit alle um mehr als 10° unter dem idealen Tetraederwinkel. Diesem kommen die O-Si-O-Winkel in Verbindungen mit Chelatsechsringen mit 104.5° in **69** bis 106.5° in $\text{Si}_2t\text{Bu}_4(\alpha\text{-rac-Xylf1,2;3,5H}_{-4})$ (**15b**) deutlich näher. Dass diese Anordnung deutlich spannungsfreier ist, zeigt sich auch daran, dass in den Verbindungen, in denen eine $t\text{Bu}_2\text{Si}(\text{OH})$ -Einheit den Zucker bindet, die Winkel zwischen 107.7° in $\text{Si}t\text{Bu}_2(\text{OH})(\text{Me-}\beta\text{-D-Xylp3H}_{-1})$ (**16**) und 109.8° in $\text{Si}_2t\text{Bu}_4(\text{OH})(\text{Me-}\beta\text{-D-Glcp3;4,6H}_{-3})$ (**31**) liegen. In den drei Verbindungen die mit Chelatsiebenringen kristallin erhalten werden konnten, liegen die O-Si-O-Winkel bei 106.2° , 109.4° und 111.0° und damit ebenfalls nahe am bzw. auf dem idealen Tetraederwinkel.

Von den Verbindungen dieser Arbeit wurden häufig Kristalle erhalten, deren röntgenographische Untersuchung bzw. deren Auswertung Schwierigkeiten bereitete. In den meisten Fällen war dies auf eine pseudo-zentrosymmetrische Anordnung zurückzuführen. Teilweise konnte dies durch Variation der Reaktionsbedingungen oder durch den Einsatz eines racemischen Gemisches des Liganden behoben werden, in vielen Fällen gelang jedoch auch das nicht.

3.11 Verwendung von Modellverbindungen

Die Verwendung von Modellverbindungen bietet theoretisch die Möglichkeit eines langsamen Herantastens an komplexe Moleküle wie Kohlenhydrate. Im einfachsten Fall beginnt man zum Beispiel mit Diolverbindungen, um daraus bereits bevorzugte Hydroxygruppenanordnungen für ein Zentralatom zu erkennen und auf mögliche Bindungsmuster an Kohlenhydraten schließen zu können. Mit Diphenyldichlorosilan konnten in der Vergangenheit viele Verbindungen mit Modellliganden aufgeklärt werden, äquivalente Umsetzungen mit Kohlenhydraten gelangen jedoch nicht.^[43, 44]

Vorarbeiten mit DTBS-triflat und einfachen Diolen als Modellverbindungen führten allerdings zu kaum auswertbaren Ergebnissen, so waren etwa ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Spektren mit reduzierenden Zuckern wie D-Ribose und D-Glucose übersichtlicher als mit Anhydroerythrit.^[55]

Gleichzeitig ist die Wahl der Reaktionsbedingungen bei Umsetzungen mit Adenosin und Levoglucosan ausschlaggebend dafür, welches Produkt gebildet wird, während mit D-Ribose und D-Glucose zum Beispiel mit und ohne Zugabe einer Hilfsbase stets dieselben Ergebnisse erzielt werden. In diesen Fällen darf die Anwendbarkeit von Modellverbindungen demnach durchaus bezweifelt werden.

Die in dieser Arbeit verwendeten Methylglycoside zeigten dagegen das erwartete, ihren jeweiligen reduzierenden Stammverbindungen äquivalente, Verhalten, wodurch die Aufklärung einiger Spezies erleichtert wurde.

Auch die einfachen Verbindungen mit Carboxy- und *N*-Acetylgruppen gaben wichtige Hinweise, die auf komplexere Verbindungen übertragen werden konnten. Allerdings zeigte sich auch hier, dass die Anzahl der funktionellen Gruppen oder die Komplexität des Liganden keine Auswirkungen auf die Komplexität der Ergebnisse oder die Anzahl der Produktisomere hat. So konnte unter anderem mit einigen nicht reduzierenden Aldonsäuren die Analytik nicht ausgewertet werden, während mit *N*-Acetylneuraminsäure sämtliche Verbindungen den Erwartungen entsprachen und analysiert werden konnten.

4 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden Verbindungen des Hauptgruppenelementes Silicium mit reduzierenden Zuckern und einigen nicht reduzierenden Derivaten untersucht. Dabei stand die Analyse von Spezies in Lösung mittels NMR-Spektroskopie im Vordergrund. Etwa ein Viertel der Verbindungen wurde zusätzlich kristallin erhalten und röntgenographisch charakterisiert.

Es wurde stets mit Silicium(IV) gearbeitet, als Ausgangsverbindung diente $t\text{Bu}_2\text{Si}(\text{OTf})_2$. Damit umgesetzt wurden (methylierte) Aldosen, (methylierte) Ketosen, Aldonsäuren, Aldarsäuren, Zuckeralkohole und die *N*-Acetylneuraminsäure in verschiedenen molaren Zucker:Silicium-Verhältnissen. Mit allen eingesetzten Aldosen konnten Produkte erhalten werden, für die vier Aldopentosen und die Aldohexose D-Allose gelang die Charakterisierung offenkettiger Aldehydspezies in Lösung: $\text{Si}_2t\text{Bu}_4(\text{D-Rib}\alpha 2,4;3,5\text{H}_{-4})$ (**9**), $\text{Si}_2t\text{Bu}_4(\text{D-Ara}\alpha 2,3;4,5\text{H}_{-4})$ (**11**), $\text{Si}_2t\text{Bu}_4(\text{D-Xyl}\alpha 2,3;4,5\text{H}_{-4})$ (**14**), $\text{Si}_2t\text{Bu}_4(\text{D-Lyx}\alpha 2,4;3,5\text{H}_{-4})$ (**18**) und $\text{Si}_2t\text{Bu}_4(\text{D-Allo}\alpha\text{H}_{-4})$ (**22**). **18** konnte zusätzlich kristallin erhalten werden und ist damit die erste offenkettige Aldehydverbindung eines reduzierenden Zuckers der durch eine Röntgenstrukturanalyse belegt ist. Auffällig ist das Auftreten zweier Chelatfünfringe, wenn die an der Ausbildung beteiligten Hydroxygruppen zueinander *threo*-ständig sind (in **11** und **14**), ansonsten werden Chelatsechsringe gebildet (in **9**, **18** und **22**).

Mit jedem dieser Zucker konnten außerdem weitere disilylierte Produkte erhalten werden: $\text{Si}_2t\text{Bu}_4(\beta\text{-D-Ribf}1,5;2,3\text{H}_{-4})$ (**7**), $\text{Si}_2t\text{Bu}_4(\beta\text{-D-Araf}1,2;3,5\text{H}_{-4})$ (**12**), $\text{Si}_2t\text{Bu}_4(\beta\text{-D-Arap}1,2;3,4\text{H}_{-4})$ (**13**), $\text{Si}_2t\text{Bu}_4(\alpha\text{-rac-Xylf}1,2;3,5\text{H}_{-4})$ (**15b**), $\text{Si}_2t\text{Bu}_4(\alpha\text{-D-Lyxp}1,4;2,3\text{H}_{-4})$ (**19**), $\text{Si}_2t\text{Bu}_4(\beta\text{-D-Allop}2,3;4,6\text{H}_{-4})$ (**23**) und $\text{Si}_2t\text{Bu}_4(\beta\text{-D-Allf}2,3;5,6\text{H}_{-4})$ (**24**). Dabei traten sowohl Chelatfünf-, als auch Chelatsechs- und Chelatsiebenringe auf, Sechsringe wurden jedoch nur über die exocyclische Hydroxymethylgruppe gebildet. Eine Bevorzugung bestimmter Bindungsmuster oder von Furanosen gegenüber Pyranosen konnte nicht gezeigt werden, vielmehr wurden stets die Isomere angereichert, in denen die Ausbildung von zwei Chelatringen, die zu unterschiedlichen Seiten der Ringebene orientiert sind, möglich ist.

Bei den äquimolaren Umsetzungen der Aldopentosen entstand in keinem Fall ein Produkt mit Chelatsechsring über die Sauerstoffatome O3 und O5 einer Furanose, obwohl DTBS-triflat in unzähligen Lierturvorschriften als Schutzgruppe für genau diese Stelle verwendet wird (häufigste Verwendung nach ^[39, 40]). Die Produkte sind alle Furanosen, die in einem Chelatfünfring von der DTBS-Einheit gebunden werden: $\text{Si}t\text{Bu}_2(\beta\text{-D-Ribf}2,3\text{H}_{-2})$ (**6**), $\text{Si}t\text{Bu}_2(\beta\text{-D-Araf}1,2\text{H}_{-2})$ (**10**) und $\text{Si}t\text{Bu}_2(\alpha\text{-D-Lyxf}2,3\text{H}_{-2})$ (**17**). Mit D-Xylose wurden bereits in der äquimolaren Umsetzung die disilylierten Produkte erhalten, mit Methyl- β -D-xylopyranosid konnten Kristalle

von $\text{Si}t\text{Bu}_2(\text{OH})(\text{Me}-\beta\text{-D-Xylp}3\text{H}_{-1})$ (**16**) isoliert werden. Aufgrund der *trans*-Stellung aller freien Hydroxygruppen zueinander wird kein Chelatring ausgebildet.

Mit jeder Aldohexose und ihren methylierten Derivaten konnte in einer äquimolaren Umsetzung mindestens ein pyranoides Produkt erhalten werden mit Chelatsechsring über das Sauerstoffatom O4 und die exocyclische Hydroxymethylgruppe: $\text{Si}t\text{Bu}_2(\beta\text{-D-AlIp}4,6\text{H}_{-2})$ (**20**), $\text{Si}t\text{Bu}_2(\alpha\text{-D-Glcp}4,6\text{H}_{-2})$ (**25**), $\text{Si}t\text{Bu}_2(\beta\text{-D-Glcp}4,6\text{H}_{-2})$ (**26**), $\text{Si}t\text{Bu}_2(\text{Me}-\alpha\text{-D-Glcp}4,6\text{H}_{-2})$ (**28**), $\text{Si}t\text{Bu}_2(\text{Me}-\beta\text{-D-Glcp}4,6\text{H}_{-2})$ (**29**), $\text{Si}t\text{Bu}_2(\alpha\text{-D-Manp}4,6\text{H}_{-2})$ (**32**), $\text{Si}t\text{Bu}_2(\text{Me}-\alpha\text{-D-Manp}4,6\text{H}_{-2})$ (**35**), $\text{Si}t\text{Bu}_2(\beta\text{-L-Gulp}4,6\text{H}_{-2})$ (**37**), $\text{Si}t\text{Bu}_2(\alpha\text{-D-Galp}4,6\text{H}_{-2})$ (**40**), $\text{Si}t\text{Bu}_2(\beta\text{-D-Galp}4,6\text{H}_{-2})$ (**41**), $\text{Si}t\text{Bu}_2(\text{Me}-\alpha\text{-D-Galp}4,6\text{H}_{-2})$ (**43**) und $\text{Si}t\text{Bu}_2(\text{Me}-\beta\text{-D-Galp}4,6\text{H}_{-2})$ (**44**). Nur mit D-Allose trat zusätzlich ein furanoides Produkt, $\text{Si}t\text{Bu}_2(\beta\text{-D-AlIf}2,3\text{H}_{-2})$ (**21**), auf. Die äquivalente Verbindung wurde mit D-Ribose erhalten, in beiden Fällen scheint die Ausbildung eines Chelatfünfrings über *cis*-ständige Hydroxygruppen besonders günstig zu sein, da die Reste an C1 und C4 zur anderen Seite der Ringebene orientiert sind. Wenn möglich bleiben in den Produkten der Umsetzungen mit doppelter Molmenge DTBS-triflat die Chelatringe der monosilylierten Spezies erhalten, ein weiterer wird über die restlichen Hydroxygruppen ausgebildet: $\text{Si}_2t\text{Bu}_4(\beta\text{-D-AlIp}2,3;4,6\text{H}_{-4})$ (**23**), $\text{Si}_2t\text{Bu}_4(\beta\text{-D-AlIf}2,3;5,6\text{H}_{-4})$ (**24**), $\text{Si}_2t\text{Bu}_4(\beta\text{-D-Manp}1,2;4,6\text{H}_{-4})$ (**33**), $\text{Si}_2t\text{Bu}_4(\alpha\text{-D-Manp}2,3;4,6\text{H}_{-4})$ (**34**), $\text{Si}_2t\text{Bu}_4(\text{Me}-\alpha\text{-D-Manp}2,3;4,6\text{H}_{-4})$ (**36**) und $\text{Si}_2t\text{Bu}_4(\beta\text{-L-Gulp}2,3;4,6\text{H}_{-4})$ (**38**) entstehen. Mit L-Gulose entsteht zusätzlich die furanoide Spezies $\text{Si}_2t\text{Bu}_4(\beta\text{-L-Gulf}2,3;5,6\text{H}_{-4})$ (**39**). Bei D-Glucose und D-Galactose stehen die freien Hydroxygruppen an C2 und C3 *trans* zueinander, in beiden Fällen wird statt einer Chelatringbildung über die Hydroxygruppe des anomeren Zentrums ein furanoides Produkt gebildet: $\text{Si}_2t\text{Bu}_4(\alpha\text{-D-Glcf}1,2;3,5\text{H}_{-4})$ (**27**) und $\text{Si}_2t\text{Bu}_4(\alpha\text{-D-Galf}1,2;5,6\text{H}_{-4})$ (**42**). Da dies bei ihren methylierten pyranoiden Derivaten nicht möglich ist, wird eine zweite DTBS-Einheit über nur eine Hydroxygruppe an den Zucker gebunden: $\text{Si}_2t\text{Bu}_4(\text{OH})(\text{Me}-\beta\text{-D-Glcp}3;4,6\text{H}_{-3})$ (**31**) und $\text{Si}_2t\text{Bu}_4(\text{OH})(\text{Me}-\beta\text{-D-Galp}3;4,6\text{H}_{-3})$ (**45**). Einzig mit Methyl- α -D-glucopyranosid wird ein Chelatfünfring über die *cis*-ständigen Hydroxygruppen ausgebildet. $\text{Si}_2t\text{Bu}_4(\text{Me}-\alpha\text{-D-Glcp}2,3;4,6\text{H}_{-4})$ (**30**) konnte durch eine Kristallstruktur belegt werden. Mit den Aldotetrosen konnten die Verbindungen $\text{Si}_2t\text{Bu}_4(\beta\text{-D-Eryf}2,3\text{H}_{-2}-(1\leftrightarrow1'))$ - β -D-Eryf2,3H₋₂) (**2**) und $\text{Si}t\text{Bu}_2(\beta\text{-D-Thrf}1,2\text{H}_{-2})$ (**3**) nachgewiesen werden, eine Umsetzung mit D-Glycerinaldehyd ergab Kristalle von (1*S*,6*S*,8*R*,13*R*)-*Si*,*Si*,*Si*',*Si*'-3,3,10,10-Tetra-*tert*-butyl-2,4,7,9,11,14-hexoxa-3,10-disila-tricyclo[4.8.0.0^{8,13}]tetradecan (**1**). Bei den Produkten mit Aldosen fällt allgemein auf, dass meist die acideste Hydroxygruppe am Kohlenstoffatom C1 nicht an der Siliciumbindung beteiligt ist, was bei der starken Lewis-Acidität eines vierfach-koordinierten Silicium(IV) nicht verwunderlich ist. Ähnliches wurde bereits in Bor(III)-Verbindungen beobachtet.^[58]

Während in **1** zwei Glycerinaldehyd-Moleküle zu einem Dioxanderivat dimerisieren, sodass die Ausbildung zweier Chelatsechsringe möglich wird, führt die Dimerisierung der tautomeren Ketose Dihydroxyaceton zu einem Dioxanderivat, an dem ausschließlich die Ausbildung von

Chelatfünfringen möglich ist: (5*S*,8*R*)-*Si*,*Si*,*Si*',*Si*'-2,2,10,10-Tetra-*tert*-butyl-1,3,6,9,11,13-hexoxa-2,10-disila-dispiro[4.2.4.2]tetradecan (**46**) konnte ebenfalls kristallin erhalten werden. Mit allen anderen Ketosen konnten in äquimolaren Umsetzungen keine Produktspezies aufgeklärt werden.

Die Ketopentosen L-Ribulose und D-Xylulose sind beide nicht in Reinsubstanz erhältlich und neigen zur Tautomerisierung in Aldehydverbindungen. Dennoch konnten die disilylierten Produkte $\text{Si}_2\text{tBu}_4(\beta\text{-L-Rul}1,2;3,4\text{H}_{-4})$ (**47**) und $\text{Si}_2\text{tBu}_4(\beta\text{-D-Xul}1,4;2,3\text{H}_{-4})$ (**48**) kristallin erhalten werden. In Lösung wurde außerdem $\text{Si}_2\text{tBu}_4(\alpha\text{-D-Xul}1,3;2,4\text{H}_{-4})$ (**49**) nachgewiesen. Wie bei den disilylierten Produkten der Aldosen treten auch hier sowohl Chelatfünf-, als auch Chelatsechs- und Chelatsiebenringe auf. **49** ist das einzige Beispiel eines nicht offenkettigen Produktes mit Chelatsechsringen, die nicht über exocyclische Hydroxymethylgruppen gebildet werden. Mit den Ketoheptosen D-Psicose und D-Fructose ist das Hauptprodukt jeweils eine offenkettige Ketoverbindung. $\text{Si}_2\text{tBu}_4(\text{D-Fruk}1,3;4,6\text{H}_{-4})$ (**51**) wurde NMR-spektroskopisch nachgewiesen, in $\text{Si}_2\text{tBu}_4(\text{D-PsikH}_{-4})$ (**50**) erfolgt die Siliciumbindung ebenfalls über zwei Chelatsechsringe, die Bindungsstellen konnten jedoch nicht mit Sicherheit identifiziert werden. Mit D-Fructose erhält man außerdem $\text{Si}_2\text{tBu}_4(\beta\text{-D-Frup}1,3;4,5\text{H}_{-4})$ (**52**), hier wird wie bei den Aldohexosen ein Chelatsechsring über die exocyclische Hydroxymethylgruppe (hier C1H₂OH) ausgebildet. Die äquivalente Verbindung $\text{Si}_2\text{tBu}_4(\text{Me-}\beta\text{-D-Frup}1,3;4,5\text{H}_{-4})$ (**54**) wurde mit Methyl- β -D-fructopyranosid nachgewiesen; aufgrund der geringeren Oxidationsempfindlichkeit des methylierten Derivates ist hier auch eine äquimolare Umsetzung möglich, bei dieser wurde $\text{Si}(\text{tBu})_2(\text{Me-}\beta\text{-D-Frup}1,3\text{H}_{-2})$ (**53**) erhalten. Mit L-Sorbose wird nur ein Produkt ausgebildet, $\text{Si}_2\text{tBu}_4(\alpha\text{-L-Sorp}1,2;3,4\text{H}_{-4})$ (**55**). **55** ist das zweite Beispiel für die Ausbildung eines Chelatfünfrings über *trans*-ständige Hydroxygruppen. Bereits bei den Ketosen kann somit keine Bevorzugung basischerer Hydroxygruppen mehr beobachtet werden, vielmehr scheinen die Produkte aufgrund von besonders stabilen Chelatringen gebildet zu werden.

Mit den nicht mehr reduzierenden Aldopentonsäuren wurden zu den Aldopentosen äquivalente Umsetzungen mit der doppelten molaren Menge DTBS-triflat durchgeführt. In keinem Fall führte dies zur Bildung eines offenkettigen Produktes. Stattdessen konnte die Bildung von $\text{Si}_2\text{tBu}_4(\text{OH})(\text{D-Rib}1\text{A}4/2;3,5\text{H}_{-3})$ (**56**), $\text{Si}(\text{tBu})_2(\text{D-Ara}1\text{A}4/3,5\text{H}_{-2})$ (**58**) und $\text{Si}_2\text{tBu}_4(\text{OH})(\text{D-Xyl}1\text{A}4/2;3,5\text{H}_{-3})$ (**60**) nachgewiesen werden. Die Bildung dieser Produkte steht im Einklang mit den monosilylierten Produkten der Aldopentosen. Aufgrund der Carboxygruppe können Aldonsäuren jedoch durch Zugabe von NaOH in die offenkettige Form überführt werden, was allerdings nur in zwei Fällen zur Entstehung eines offenkettigen Produktes führte: $\text{Si}_2\text{tBu}_4(\text{D-Rib}1\text{A}2,4;3,5\text{H}_{-4})$ (**57**) und $\text{Si}_2\text{tBu}_4(\text{D-Ara}1\text{A}2,4;3,5\text{H}_{-4})$ (**59**). In beiden Fällen entstehen zwei Chelatsechsringe, was für **59** nicht mit dem Ergebnis der D-Arabinose übereinstimmt. Bei den Aldohexonsäuren konnte nur mit D-Gluconsäure ein offenkettiges Produkt, $\text{Si}_2\text{tBu}_4(\text{D-Glc}1\text{A}2,4;3,5\text{H}_{-4})$ (**62**), nachgewiesen werden. Zusätzlich

konnten Kristalle von $\text{Si}_2\text{tBu}_4(\text{D-Glc1A5/2,3;4,6H}_{-4})$ (**61**) isoliert werden, die wiederum die Bildung eines Chelatfünfrings über die *trans*-ständigen Hydroxygruppen an C2 und C3 zeigen. $\text{Si}_2\text{tBu}_4(\text{D-Man1A4/2,3;5,6H}_{-4})$ (**63**), $\text{Si}_2\text{tBu}_4(\text{L-Gul1A4/2,3;5,6H}_{-4})$ (**64**) und $\text{Si}\text{tBu}_2(\text{D-Gal1A4/5,6H}_{-2})$ (**65**) konnten außerdem NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden.

Mit den Aldarsäuren D-, L-, *rac*- und *meso*-Weinsäure wurde gezeigt, dass die Bindung einer DTBS-Einheit auch über Carboxygruppen möglich ist. Im Fall der monosilylierten Produkte $\text{Si}\text{tBu}_2(\text{D/L/rac-Tart1,2H}_{-2})$ (**66**) und $\text{Si}\text{tBu}_2(\text{meso-Tart1,2H}_{-2})$ (**68a**) bzw. $\text{Si}\text{tBu}_2(\text{meso-Tart1,3H}_{-2})$ (**68c**) wird diese sogar gegenüber einer zweiten Hydroxyfunktion bevorzugt. Als disilylierte Produkte entstehen $\text{Si}_2\text{tBu}_4(\text{D-Tart1,2;3,4H}_{-4})$ (**67a**), $\text{Si}_2\text{tBu}_4(\text{L-Tart1,2;3,4H}_{-4})$ (**67b/c**), $\text{Si}_2\text{tBu}_4(\text{rac-Tart1,2;3,4H}_{-4})$ (**67d**) und $\text{Si}_2\text{tBu}_4(\text{meso-Tart1,3;2,4H}_{-4})$ (**69**), die alle röntgenographisch aufgeklärt werden konnten.

Mit Zuckeralkoholen wurden außerdem folgende Verbindungen erhalten: $\text{Si}\text{tBu}_2(\text{Eryt1,3H}_{-2})$ (**70**), $\text{Si}_2\text{tBu}_4(\text{Eryt1,3;2,4H}_{-4})$ (**71**), $\text{Si}\text{tBu}_2(\text{L-Thre2,3H}_{-2})$ (**72**), $\text{Si}\text{tBu}_2(\text{L-Thre1,3H}_{-2})$ (**73**), $\text{Si}_2\text{tBu}_4(\text{L-Thre1,2;3,4H}_{-4})$ (**74**), $\text{Si}_2\text{tBu}_4(\text{L-Thre1,3;2,4H}_{-4})$ (**75**) sowie $\text{Si}_2\text{tBu}_4(\text{D-Mann2,4;3,5H}_{-4})$ (**76**) und $\text{Si}_3\text{tBu}_6(\text{D-Mann1,2;3,4;5,6H}_{-6})$ (**77**).

Das komplexeste Kohlenhydrat, das im Rahmen dieser Arbeit mit DTBS-triflat umgesetzt wurde, ist die *N*-Acetylneuraminsäure. Außer einer Keto-, einer Carboxy- und mehrerer Hydroxyfunktionen tritt zusätzlich eine *N*-Acetylgruppe auf. Hier bestätigte sich, was schon früher vermutet werden konnte: dass die Komplexität eines Liganden meist keine Auswirkungen auf die Komplexität der Ergebnisse hat. Wie erwartet bindet eine erste DTBS-Einheit in einem Chelatsechsring über die Hydroxygruppen der Glycerin-Seitenkette, wodurch $\text{Si}\text{tBu}_2(\text{NeuNAc7,9H}_{-2}\text{-}\kappa^2\text{O}^{7,9})$ (**78**) entsteht. Eine zweite bindet über die α -Hydroxycarbonsäure-Einheit und eine dritte führt schließlich zur Bindung der *N*-Acetylgruppe: $\text{Si}_2\text{tBu}_4(\text{NeuNAc1,2,7,9H}_{-4}\text{-}1\kappa^2\text{O}^{1,2}\text{:}2\kappa^2\text{O}^{7,9})$ (**79**) und $\text{Si}_3\text{tBu}_6(\text{NeuNAc1,2,4,5,7,9H}_{-6}\text{-}1\kappa^2\text{O}^{1,2}\text{:}2\kappa\text{O}^4\text{:}2\kappa\text{N}^5\text{:}3\kappa^2\text{O}^{7,9})$ (**80**) wurden NMR-spektroskopisch nachgewiesen, **80** ist in einer 1:3-Umsetzung einziges Produkt.

Entgegen der Behauptung früherer Arbeiten, dass Kohlenstoffatome durch eine Siliciumbindung ihrer benachbarten Sauerstoffatome keinen charakteristischen CIS (*Coordination-Induced Shift*) erfahren,^[43, 44] gelang es im Rahmen dieser Arbeit die meisten Verbindungen anhand ihrer CIS-Werte zu charakterisieren. Zusätzlich von großer Bedeutung war außerdem die ^{29}Si -NMR-Spektroskopie, da zumindest bei Chelatringbindung über Hydroxygruppen die Signalbereiche bei Ausbildung von Chelatfünf- und Chelatsechs- bzw. Siebenringen klar getrennt sind.

5 Experimenteller Teil

5.1 Analytische Methoden

5.1.1 NMR-Spektroskopie

Kernmagnetische Resonanzspektren wurden bei Raumtemperatur an Spektrometern der Typen ECP 270 (^1H : 270 MHz, ^{13}C : 67.9 MHz, ^{29}Si : 53.7 MHz), Jeol ECX 400/ECP 400 (^1H : 400 MHz, ^{13}C : 100 MHz, ^{29}Si : 79.4 MHz) und Jeol ECP 500 (^1H : 500 MHz, ^{13}C : 125 MHz, ^{29}Si : 99.4 MHz) aufgenommen. Die Signale der (deutierten) Lösungsmittel sowie das Restprotonensignal dienten als interne, sekundäre Referenz für ^{13}C - bzw. ^1H -NMR-Spektren. TMS diente als externer Standard bei der Aufnahme von ^{29}Si -NMR-Spektren. NMR-Signale wurden mit Hilfe von ^1H - ^1H -COSY45-, ^1H - ^{13}C -HMQC- und ^1H - ^{13}C -HMBC-Experimenten zugeordnet. Die KARPLUS-Beziehung wurde zur Interpretation der Kopplungskonstanten genutzt.^[45] CIS-Werte (*Coordination-Induced Shift*) werden angegeben als $\delta(\text{C}_{\text{Produkt}}) - \delta(\text{C}_{\text{freier Zucker}})$, die Werte des freien Zuckers stammen dabei – soweit nicht anders angegeben – aus eigenen Messungen in demselben Lösungsmittel.

5.1.2 Röntgendiffraktometrie

Kristalle wurden mit Paraffinöl bedeckt, unter einem Polarisationsmikroskop (Leica MZ6 mit Polarisationsfilter) ausgewählt und an der Spitze einer Glasfaser befestigt. Die Messungen erfolgten bei 173 K (gekühlter Stickstoffstrom) an Diffraktometern der Typen *Nonius* Kappa CCD, Bruker D8 Venture und Oxford XCalibur 3 mit MoK_α -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) und Graphitmonochromator.

Die Lösung der Strukturen erfolgte mit direkten Methoden (SHELXS-97,^[76] SIR97^[77]), die Verfeinerung mittels Differenz-Fourier-Rechnungen (SHELXS-97^[76]) mit vollständiger Matrix nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen $F_0^2 - F_c^2$. Bindungsabstände und -winkel wurden mit dem Programm PLATON^[51] berechnet. Die Abbildungen der Röntgenstrukturanalysen wurden mit den Programmen ORTEP^[78], MERCURY^[79] und SCHAKAL^[80]

erstellt. Einzelheiten zu den verschiedenen Strukturen sind tabellarisch im Anhang aufgeführt, die Definitionen der dort angegebenen Güteparameter sind im Folgenden zu sehen:

$$R_{\text{int}} = \frac{\sum |F_o^2 - \langle F_o \rangle^2|}{\sum F_o^2}$$

$$R(F)_{\text{obs}} = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|} \quad \text{gilt für Reflexe mit } I \geq 2\sigma(I).$$

$$wR(F^2) = \sqrt{\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum w(F_o^2)^2}} \quad \text{mit } w \text{ als Wichtungsfaktor.}$$

$$S = \sqrt{\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{N_{\text{hkl}} - N_{\text{Parameter}}}} \quad \text{mit } S \text{ für den } \textit{goodness of fit}.$$

$$w = \frac{1}{\sigma^2(F_o^2) + (0.02P)^2} \quad \text{mit } P = \frac{\max(F_o^2, 0) + 2F_c^2}{3}.$$

Der Koeffizient U_{eq} ist definiert durch:

$$U_{\text{eq}} = \frac{1}{3} \left(\sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 U_{ij} a_i a_j a_i^* a_j^* \right).$$

5.1.3 Massenspektrometrie

Massenspektren wurden an einem Spektrometer des Typs *JEOL JMS-700* aufgenommen. In den meisten Fällen erwies sich die Aufnahme aufgrund der *t*Bu-Gruppen in den Produktmolekülen als problematisch.

5.1.4 Röntgenpulverdiffraktometrie

Pulverdiffraktogramme wurden an einem Pulverdiffraktometer vom Typ STADI-P der Firma STOE mit Durchstrahltechnik, Ge(111)-Einkristall-Monochromator und Si als externem Standard mit Cu-K_{α1}-Strahlung ($\lambda = 154.06$ pm) gemessen.

5.2 Edukte, Lösungsmittel und Reagenzien

Aceton extra trocken	Acros	H ₂ O < 50 ppm
Acetonitril über Molsieb	Acros	H ₂ O < 50 ppm
D-Allose	TCI Europe	98 %
Amberlite IR-120 (H ⁺)	Aldrich	
D-Arabinonsäure- γ -lacton	Aldrich	99 %
D-Arabinose	Fluka	> 99.0 %
L-Arabinose	Fluka	> 99.0 %
Di- <i>tert</i> -butylsilyl- bis(trifluormethansulfonat)	Aldrich	97 %
Celite® Filter Cel	Fluka	pH ~ 8.0
Chloroform über Molsieb	Acros	
Dichlormethan	Sigma-Aldrich	≥ 98 % (TLC)
Dichlormethan über Molsieb	Acros	≥ 98 % (GC)
Dichlormethan- <i>d</i> ₂	Euriso-top	99.9 % D
Diethylether über Molsieb	Sigma-Aldrich	≥ 99.5 %
1,3-Dihydroxyaceton	Merck	> 98 %
<i>N,N</i> -Dimethylformamid über Molsieb	Acros	
<i>N,N</i> -Dimethylformamid- <i>d</i> ₇	Euriso-top	99.90 % D
<i>meso</i> -Erythritol	ABCR	99 %
D-Erythrose	Sigma	≥ 75 %
L-Erythrulose	Sigma	≥ 85 % (HPLC)
D-Fructose	Fluka	> 99.0 %
D-Glucose wasserfrei	Merck	-
D-Gluconsäure- δ -lacton	Fluka	99 %
D-Glycerinaldehyd	Sigma	> 90 % (GC)

L-Gulose	TCI Europe	>99.0 %
D-Lyxose	ABCR	99 %
D-Lyxonsäure- γ -lacton	Dextra Laboratories	-
D-Mannose	Fluka	≥ 99 %
D-Mannitol	Riedel-de Haen	min. 99 %
Methanol	Fluka	≥ 99.0 %
Methanol über Molsieb	Sigma-Aldrich	≥ 99.5 %
Methyl- β -D-fructopyranosid	[48]	
Methyl- α -D-galactopyranosid	Sigma-Aldrich	>98.0 %
Methyl- β -D-galactopyranosid	Sigma-Aldrich	>98.0 %
Methyl- α -D-glucopyranosid	Fluka	>99 %
Methyl- β -D-glucopyranosid	Fluka	>99 %
Methyl- α -D-mannopyranosid	Fluka	>99 %
Methyl- β -D-xylopyranosid	TCI Europe	>96 % (GC)
Natriumaluminat wasserfrei	Sigma-Aldrich	
Natriumhydroxid Plättchen	Fluka	≥ 98 %
Natriumhydroxid 1M	VWR	0.999 mol/L
n-Pentan wasserfrei	Sigma-Aldrich	≥ 99.0 %
D-Psicose	TCI Europe	>98.0 %
D-Ribose	Acros	99 %
D-Ribonsäure- γ -lacton	Acros Organics	96 %
L-Sorbose	Fluka	≥ 98 %
D-Talose	Fluka	≥ 99.0 % (HPLC)
D-Threose, 0.1065 M in H ₂ O	Omicron	
L-Threitol	Sigma	
D-Weinsäure	Aldrich	99.0 %
L-Weinsäure	AppliChem	99.5 %
rac-Weinsäure	Fluka	≥ 99 %
meso-Weinsäure Monohydrat	Aldrich	≥ 97 %
D-Xylonsäure- γ -lacton	Dextra Laboratories	
D-Xylose	Fluka	>98.0 %
L-Xylose	Fluka	>99 % (HPLC)
D-Xylulose, 0.1 M in H ₂ O	Omicron	

5.3 Darstellung der Ausgangsverbindungen

5.3.1 Darstellung von L-Ribulose

Literatur: G. Meher, R. Krishnamurthy, *Carbohydr. Res.* **2011**, 346, 703–707.

Natriumaluminat (5.00 g, 61.0 mmol) wird unter Rühren in destilliertem Wasser (300 mL) gelöst und anschließend portionsweise L-Arabinose (5.00 g, 33.3 mmol) zugegeben. Die klare Lösung wird für 48 h bei 45 °C unter Rückfluss gerührt und wieder auf Raumtemperatur abgekühlt. Ionentauscher Amberlite IR-120 (H⁺) wird solange hinzugegeben, bis keine Änderung im pH-Wert mehr auftritt (bei etwa pH = 3). Die rot-braune Lösung wird daraufhin fünfmal über Celite Filter-Gel filtriert, bis sie wieder klar und hellgelb bis hellbräunlich ist. Nach Einengen am Rotationsverdampfer bleibt eine hellbraune, sirupartige Flüssigkeit mit Resten von H₂O zurück; letztere werden jeweils vor einer weiteren Umsetzung an Gefriertrockner oder Feinvakuumanlage entfernt.

¹³C{¹H}-NMR: 212.4, 103.9, 77.1, 74.8, 71.8, 71.3, 71.2, 67.5, 64.3, 63.1.

5.4 (Di-*tert*-butyl)silylen-Ester von Aldosen

5.4.1 Umsetzung mit D-Glycerinaldehyd im Molverhältnis 1:1

Zu einer Suspension von D-Glycerinaldehyd (0.14 g, 1.5 mmol) in DMF (10 mL) bei 0 °C wird tropfenweise $t\text{Bu}_2\text{Si}(\text{OTf})_2$ (0.55 mL, 1.6 mmol) zugegeben. Anschließend wird für drei Stunden unter Eiskühlung gerührt, wobei sich die Lösung gelb färbt und das Produkt als feines, farbloses Pulver ausfällt. Nach Filtration über eine G3-Schlenkfritte wird das Pulver in möglichst wenig Chloroform gelöst. Farblose Stäbchen von (1*S*,6*S*,8*R*,13*R*)-*Si*,*Si*,*Si'*,*Si'*-3,3,10,10-Tetra-*tert*-butyl-2,4,7,9,11,14-hexoxa-3,10-disila-tricyclo[4.8.0.0^{8,13}]tetradecan (**1**) bilden sich innerhalb von vier Monaten bei 4 °C.

(1*S*,6*S*,8*R*,13*R*)-*Si*,*Si*,*Si'*,*Si'*-3,3,10,10-Tetra-*tert*-butyl-2,4,7,9,11,14-hexoxa-3,10-disila-tricyclo[4.8.0.0^{8,13}]tetradecan (1**):**

¹H-NMR (CD₂Cl₂): 4.99 (d, 1H, *H*1, ³*J*_{1,2} = 7.7 Hz), 4.11 (dd, 1H, *H*3*a*, ³*J*_{2,3*a*} = 5.2 Hz, ³*J*_{3*a*,3*b*} = -10.4 Hz), 3.97 (dd, 1H, *H*3*b*, ³*J*_{2,3*b*} = 10.7 Hz, ³*J*_{3*a*,3*b*} = -10.4 Hz), 3.58 (ddd, 1H, *H*2, ³*J*_{1,2} = 7.7 Hz, ³*J*_{2,3*a*} = 5.2 Hz, ³*J*_{2,3*b*} = 10.7 Hz).

¹³C{¹H}-NMR: 98.5 (C1), 75.6 (C2), 65.1 (C3).

²⁹Si{¹H}-NMR: -3.0.

Ausbeute: 86 %.

5.4.2 Umsetzung mit D-Erythrose im Molverhältnis 1:1

D-Erythrose (0.17 mL, 1.5 mmol) wird bei 0 °C in 8 mL DMF gelöst und langsam $t\text{Bu}_2\text{Si}(\text{OTf})_2$ (0.55 mL, 1.6 mmol) zugegeben. Nach drei Stunden Rühren unter Eiskühlung wird die Reaktionslösung bei Raumtemperatur gelagert. Kristalle von $\text{Si}t\text{Bu}_2(\beta\text{-D-Eryf2,3H}_{-2})$ (**2**) erhält man innerhalb von 24 Stunden.

$\text{Si}t\text{Bu}_2(\beta\text{-D-Eryf2,3H}_{-2})$ (2**):**

¹H-NMR: 5.24 (s, 1H, *H*1), 4.79–4.74 (m, 1H, *H*3), 4.41 (d, 1H, *H*2, ³*J*_{2,3} = 5.8 Hz), 4.03 (dd, 1H, *H*4*a*, ³*J*_{3,4*a*} = 4.4 Hz, ²*J*_{4*a*,4*b*} = -10.2 Hz), 3.81 (d, 1H, *H*4*b*, ³*J*_{4*a*,4*b*} = -10.2 Hz).

¹³C{¹H}-NMR: 102.9 (C1), 84.7 (C2), 78.8 (C3), 72.8 (C4).

²⁹Si{¹H}-NMR: 21.7.

5.4.3 Umsetzung mit D-Threose im Molverhältnis 1:1

D-Threose wird aus 0.1065 M wässriger Lösung durch Entfernen des Wassers am Gefriertrockner als hochviskose, farblose Flüssigkeit erhalten. D-Threose (0.15 g, 1.0 mmol) wird bei 0 °C in trockenem DMF (6.5 mL) gelöst. Unter Rühren wird langsam $t\text{Bu}_2\text{Si}(\text{OTf})_2$ (0.68 mL, 2.1 mmol) zugetropft.

$\text{Si}t\text{Bu}_2(\beta\text{-D-Thrf1,2H}_{-2})$ (3):

$^1\text{H-NMR}$: 5.79 (d, 1H, $H1$, $^3J_{1,2} = 3.9$ Hz), 4.35 (d, 1H, $H2$, $^3J_{1,2} = 3.9$ Hz), 4.11 (d, 1H, $H3$, $^3J_{3,4a} = 3.6$ Hz), 4.07 (dd, 1H, $H4a$, $^3J_{3,4a} = 3.6$ Hz, $^3J_{4a,4b} = -9.6$ Hz), 3.63 (d, 1H, $H4b$, $^3J_{4a,4b} = -9.6$ Hz).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: 103.7 (C1), 85.9 (C2), 76.4 (C3), 73.3 (C4).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR: 20.2.

5.4.4 Umsetzung mit Adenosin im Molverhältnis 1:1 mit Base

Zu einer Suspension von Adenosin (0.40 g, 1.5 mmol) in DMF (12 mL) wird Imidazol (0.50 g, 7.5 mmol) hinzugegeben. Bei 0 ° wird langsam unter Rühren $t\text{Bu}_2\text{Si}(\text{OTf})_2$ (0.55 mL, 1.6 mmol) zugetropft und für weitere drei Stunden unter Eiskühlung gerührt. Beim Entfernen des Lösungsmittels per Kältedestillation fällt farbloser, voluminöser Niederschlag aus. Dieser wird in MeOH/ CH_2Cl_2 (7.5:100) (20 mL) gelöst und mittels Kieselgelchromatography getrennt. Nach dem langsamen Verdampfen des Lösungsmittels an Luft erhält man nach fünf bis zehn Tagen das farblose, pulverförmige Produkt. Dieses wird in $\text{DMSO}-d_6$ wieder gelöst. Nach etwa 30 Tagen bei Raumtemperatur erhält man $\text{Si}t\text{Bu}_2(\text{Ado3,5H}_{-2})$ (4) in Form farbloser Plättchen.

$\text{Si}t\text{Bu}_2(\text{Ado3,5H}_{-2})$ (4):

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: 91.4 (C1), 76.8 (C4), 74.7 (C3), 74.1 (C2), 67.7 (C5).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR: -5.9.

Ausbeute: 24 %.

5.4.5 Umsetzung mit Adenosin im Molverhältnis 1:1 ohne Base

Zu einer Suspension von Adenosin (0.40 g, 1.5 mmol) in DMF (12 mL) wird bei 0 ° langsam unter Rühren $t\text{Bu}_2\text{Si}(\text{OTf})_2$ (0.55 mL, 1.6 mmol) zugetropft und für weitere drei Stunden unter Eiskühlung gerührt.

$\text{Si}t\text{Bu}_2(\text{Ado}2,3\text{H}_{-2})$ (5):

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: 91.3 (C1), 89.2 (C4), 83.0 (C2), 79.0 (C3), 62.4 (C5).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR: 25.4.

5.4.6 Umsetzung mit D-Ribose im Molverhältnis 1:1

D-Ribose (0.23 g, 1.5 mmol) wird bei 0 °C in DMF (10 mL) gelöst. Unter Rühren wird langsam $t\text{Bu}_2\text{Si}(\text{OTf})_2$ (0.55 mL, 1.6 mmol) zugetropft, für drei Stunden weiter unter Eiskühlung gerührt und schließlich langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Nach Entfernen des Lösungsmittels per Kälteedestillation bleibt eine hochviskose, gelbe Flüssigkeit zurück, die in CH_2Cl_2 wieder gelöst wird. Überschichten mit Methanol oder H_2O führt genauso wie die Aufnahme in Chloroform, *n*-Pentan oder Methanol nach wenigen Tagen bis Monaten zur Kristallisation von $\text{Si}_2(\text{tBu})_4(\beta\text{-D-Ribf}2,3;1,5\text{H}_{-4})$ (7), siehe 5.4.7.

$\text{Si}t\text{Bu}_2(\beta\text{-D-Ribf}2,3\text{H}_{-2})$ (6):

^1H -NMR: 5.19 (s, 1H, H1), 4.68 (dd, 1H, H3, $^3J_{2,3} = 6.1$ Hz, $^3J_{3,4} = 1.7$ Hz), 4.39 (d, 1H, H2, $^3J_{2,3} = 6.1$ Hz), 4.09–4.05 (m, 1H, H4), 3.58 (dd, 1H, H5a, $^3J_{4,5a} = 4.4$ Hz, $^2J_{5a,5b} = -11.3$ Hz), 3.53 (dd, 1H, H5b, $^3J_{4,5b} = 5.8$ Hz, $^2J_{5a,5b} = -11.5$ Hz).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: 104.4 (C1), 88.7 (C4), 85.9 (C2), 80.8 (C3), 63.6 (C5).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR: 22.0.

5.4.7 Umsetzung mit D-Ribose im Molverhältnis 1:2

D-Ribose (0.23 g, 1.5 mmol) wird bei 0 °C in DMF (10 mL) gelöst. Unter Rühren wird langsam $t\text{Bu}_2\text{Si}(\text{OTf})_2$ (1.1 mL, 3.2 mmol) zugetropft, wobei sofort $\text{Si}_2(t\text{Bu})_4(\beta\text{-D-Ribf}2,3;1,5\text{H}_{-4})$ als farbloser Feststoff aus der hellgelben Lösung auszufallen beginnt. Nach weiteren zwei Stunden Rühren bei 0 °C wird das Lösungsmittel per Kälte-destillation entfernt und der Feststoff und die resultierende viskose, gelbe Flüssigkeit per Säulenchromatographie (Dichlormethan/Methanol, 98:2) aufgereinigt. Farblose Kristalle von $\text{Si}_2(t\text{Bu})_4(\beta\text{-D-Ribf}2,3;1,5\text{H}_{-4})$ (**7**) erhält man nach zwei Tagen.

$\text{Si}_2t\text{Bu}_4(\beta\text{-D-Ribf}2,3;1,5\text{H}_{-4})$ (**7**):

$^1\text{H-NMR}$: 5.49 (s, 1H, $H1$), 4.53 (d, 1H, $H2$, $^3J_{2,3} = 6.0$ Hz), 4.85 (dd, 1H, $H3$, $^3J_{2,3} = 6.0$ Hz, $^3J_{3,4} = 1.5$ Hz), 4.40 (dd, 1H, $H4$, $^3J_{3,4} = 1.5$ Hz, $^3J_{4,5a}$ oder $5b = 2.8$ Hz), 4.15–4.08 (m, 2H, $H5a$ und $H5b$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$: 106.2 (C1), 91.4 (C4), 86.5 (C2), 81.1 (C3), 68.0 (C5).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$: 22.9, –4.4.

HRMS (DEI+) m/z berechnet für $\text{C}_{21}\text{H}_{43}\text{O}_5\text{Si}_2$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 431.2649. Gefunden 431.2650.

Ausbeute: 62 %.

$\text{Si}t\text{Bu}_2(\beta\text{-D-Ribf}3,5\text{H}_{-2})$ (**8**):

$^1\text{H-NMR}$: 5.81 (d, 1H, $H1$, $^3J_{1,2} = 3.6$ Hz), 4.61 (dd, 1H, $H2$, $^3J_{1,2} = 3.6$ Hz, $^3J_{2,3} = 4.7$ Hz), 4.28 (dd, 1H, $H4$, $^3J_{4,5a} = 5.2$ Hz, $^3J_{4,5b} = 9.3$ Hz), 3.94 (dd, 1H, $H3$, $^3J_{2,3} = 4.7$ Hz, $^3J_{3,4} = 9.3$ Hz), 3.75 (dd, 1H, $H5b$, $^3J_{4,5b} = 9.3$ Hz, $^2J_{5a,5b} = -10.2$ Hz).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$: 103.6 (C1), 78.3 (C3), 77.7 (C2), 73.3 (C4), 67.6 (C5).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$: –5.9.

$\text{Si}_2t\text{Bu}_4(\text{D-Rib}\alpha2,4;3,5\text{H}_{-4})$ (**9**):

$^1\text{H-NMR}$: 9.77 (d, 1H, $H1$, $^3J_{1,2} = 1.4$ Hz), 4.40 (dd, 1H, $H2$, $^3J_{1,2} = 1.4$ Hz, $^3J_{2,3} = 9.3$ Hz), 4.01 (t, 1H, $H3$, $^3J_{2,3} = ^3J_{3,4} = 9.3$ Hz), 4.16–4.12 (m, 1H, $H5a$), 4.12–4.08 (m, 1H, $H4$), 3.81–3.76 (m, 1H, $H5b$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$: 199.0 (C1), 81.0 (C2), 74.2 (C3), 72.4 (C4), 68.6 (C5).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$: –6.3, –7.0.

5.4.8 Umsetzung mit D-Arabinose im Molverhältnis 1:1

D-Arabinose (0.23 g, 1.5 mmol) wird bei 0 °C in DMF (10 mL) weitestgehend gelöst. Unter Rühren wird langsam $t\text{Bu}_2\text{Si}(\text{OTf})_2$ (0.55 mL, 1.6 mmol) zugetropft und für drei Stunden bei 0 °C gerührt.

$\text{Si}t\text{Bu}_2(\beta\text{-D-Araf1,2H}_2)$ (10):

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: 101.2 (C1), 86.8 (C2), 82.1 (C4), 77.3 (C3), 62.0 (C5).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR: 23.6.

5.4.9 Umsetzung mit D-Arabinose im Molverhältnis 1:2

D-Arabinose (0.23 g, 1.5 mmol) wird bei 0 °C in DMF (10 mL) weitestgehend gelöst. Unter Rühren wird langsam $t\text{Bu}_2\text{Si}(\text{OTf})_2$ (1.1 mL, 3.2 mmol) zugetropft und für drei Stunden bei 0 °C gerührt.

$\text{Si}_2t\text{Bu}_4(\text{D-Ara}\alpha 2,3;4,5\text{H}_4)$ (11):

^1H -NMR: 9.70 (d, 1H, $H1$, $^3J_{1,2} = 0.9$ Hz), 4.52–4.48 (m, 1H, $H2$), 4.14–4.10 (m, 1H, $H4$), 4.10–4.06 (m, 1H, $H5a$), 3.95–3.89 (m, 1H, $H3$), 3.76–3.71 (m, 1H, $H5b$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: 199.3 (C1), 82.5, 78.0, 77.1, 67.9.

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR: 20.8, 18.3.

$\text{Si}_2t\text{Bu}_4(\beta\text{-D-Araf1,2;3,5H}_4)$ (12):

^1H -NMR: 5.68 (d, 1H, $H1$, $^3J_{1,2} = 5.1$ Hz), 4.47 (dd, 1H, $H2$, $^3J_{1,2} = 5.1$ Hz, $^3J_{2,3} = 5.3$ Hz), 4.25 (dd, 1H, $H5a$, $^3J_{4,5a} = 5.1$ Hz, $^2J_{5a,5b} = -9.2$ Hz), 4.00–3.92 (m, 1H, $H3$), 3.80 (dd, 1H, $H5b$, $^3J_{4,5b} = 10.4$ Hz, $^2J_{5a,5b} = -9.2$ Hz), 3.60 (ddd, 1H, $H4$, $^3J_{3,4} = 9.5$ Hz, $^3J_{4,5a} = 5.1$ Hz, $^3J_{4,5b} = 10.4$ Hz).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: 101.6 (C1), 83.1 (C3), 83.0 (C2), 72.4 (C4), 67.5 (C5).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR: 25.4, -5.5.

Si₂tBu₄(β-D-Arap1,2;3,4H₋₄) (13):

¹H-NMR: 5.42 (d, 1H, H1, ³J_{1,2} = 5.3 Hz), 4.39 (dd, 1H, H3, ³J_{2,3} = 2.1 Hz, ³J_{3,4} = 7.7 Hz), 4.28–4.25 (m, 1H, H4), 4.19 (dd, 1H, H2, ³J_{1,2} = 5.3 Hz, ³J_{2,3} = 2.1 Hz), 3.46 (dd, 1H, H5a, ³J_{4,5a} = 4.5 Hz, ²J_{5a,5b} = -12.77 Hz), 4.03–3.94 (m, 1H, H5b).

¹³C{¹H}-NMR: 96.3 (C1), 76.5 (C2), 75.7 (C3), 69.6 (C4), 62.4 (C5).

²⁹Si{¹H}-NMR: 16.9, 16.1.

5.4.10 Umsetzung mit D-Xylose im Molverhältnis 1:2

D-Xylose (0.23 g, 1.5 mmol) wird bei 0 °C in DMF (10 mL) gelöst. Unter Rühren wird langsam tBu₂Si(OTf)₂ (1.1 mL, 3.2 mmol) zugetropft und für drei Stunden bei 0 °C gerührt. Si₂(tBu)₄(α-D-Xylf1,2;3,5H₋₄) (**15a**) kristallisiert innerhalb von zwei Wochen in Form farbloser Blöcke.

Si₂tBu₄(D-Xyla2,3;4,5H₋₄) (14):

¹H-NMR: 9.75 (d, 1H, H1, ³J_{1,2} = 1.5 Hz), 4.47 (dd, 1H, H2, ³J_{1,2} = 1.5 Hz, ³J_{2,3} = 9.2 Hz), 4.18–4.13 (m, 1H, H4), 4.05 (dd, 1H, H5a, ³J_{4,5a} = 5.8 Hz, ³J_{5a,5b} = 8.9 Hz), 4.01 (dd, 1H, H3, ³J_{2,3} = 9.2 Hz, ³J_{3,4} = 2.1 Hz), 3.86 (dd, 1H, H5b, ³J_{4,5b} = 10.3 Hz, ³J_{5a,5b} = -8.9 Hz).

¹³C{¹H}-NMR: 201.9 (C1), 80.0 (C2), 74.9 (C4), 74.6 (C3), 65.9 (C5).

²⁹Si{¹H}-NMR: 19.7, 17.2.

Si₂tBu₄(α-D-Xylf1,2;3,5H₋₄) (15a):

¹H-NMR: 5.94 (d, 1H, H1, ³J_{1,2} = 3.9 Hz), 4.57 (d, 1H, H3, ³J_{3,4} = 2.6 Hz), 4.50 (d, 1H, H2, ³J_{1,2} = 3.9 Hz), 4.39 (dd, 1H, H5a, ³J_{4,5a} = 1.9 Hz, ²J_{5a,5b} = -13.3 Hz), 4.26–4.19 (m, 2H, H4 und H5b).

¹³C{¹H}-NMR: 103.4 (C1), 87.5 (C2), 79.9 (C3), 77.3 (C4), 63.4 (C5).

²⁹Si{¹H}-NMR: 20.7 –11.0.

5.4.11 Umsetzung mit rac-Xylose im Molverhältnis 1:2

Durchführung und NMR-Analytik analog 5.4.10. Innerhalb von zwei Wochen kristallisiert Si₂(tBu)₄(α-rac-Xylf1,2;3,5H₋₄) (**15b**) in Form farbloser Blöcke.

MS (DCI+) *m/z*: 431.3 (3 %, M+H), 74.1 (14), 57.2 (100, tBu), 43.1 (21).

Ausbeute: 36 %.

5.4.12 Umsetzung mit Methyl- β -D-xylopyranosid im Molverhältnis 1:1

Methyl- β -D-xylopyranosid (0.16 g, 1.0 mmol) wird bei 0 °C in DMF (6 mL) gelöst. Unter Rühren wird langsam $t\text{Bu}_2\text{Si}(\text{OTf})_2$ (0.33 mL, 1.0 mmol) zugetropft und für drei Stunden bei 0 °C gerührt. Nach Entfernen von etwa zwei Drittel des Lösungsmittels per Kälte-destillation können innerhalb von zwei Tagen bei 4 ° farblose Plättchen von $\text{Si}(t\text{Bu})_2(\text{OH})(\text{Me-}\beta\text{-D-Xylp3H}_{-1})$ (**16**) erhalten werden.

$\text{Si}(t\text{Bu})_2(\text{OH})(\text{Me-}\beta\text{-D-Xylp3H}_{-1})$ (16**):**

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: 100.8 (C1), 70.7 (C), 69.4 (C), 65.4 (C), 59.4 (C), 55.1 (Me).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR: -7.8.

Ausbeute: 38 %.

5.4.13 Umsetzung mit D-Lyxose im Molverhältnis 1:1

D-Lyxose (0.23 g, 1.5 mmol) wird bei 0 °C in DMF (10 mL) suspendiert. Unter Rühren wird langsam $t\text{Bu}_2\text{Si}(\text{OTf})_2$ (0.55 mL, 1.6 mmol) zugetropft und für drei Stunden bei 0 °C gerührt.

$\text{Si}(t\text{Bu})_2(\alpha\text{-D-Lyxf2,3H}_{-2})$ (17**):**

^1H -NMR: 5.19 (d, 1H, $H1$, $^3J_{1,2} = 3.6$ Hz), 4.70–4.63 (m, 1H, $H3$), 4.52–4.44 (m, 1H, $H2$), 4.24–4.07 (m, 2H, $H4$ und $H5a$), 4.00–3.92 (m, 1H, $H5b$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: 102.7 (C1), 85.7 (C2), 81.0 (C4), 78.9 (C3), 61.2 (C5).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR: 21.8.

5.4.14 Umsetzung mit D-Lyxose im Molverhältnis 1:2

D-Lyxose (0.23 g, 1.5 mmol) wird bei 0 °C in DMF (10 mL) suspendiert. Unter Rühren wird langsam $t\text{Bu}_2\text{Si}(\text{OTf})_2$ (1.1 mL, 3.2 mmol) zugetropft. Sofort beginnt farbloser Niederschlag auszufallen und die zunächst hellgelbe Lösung verfärbt sich während weiterer drei Stunden Rühren unter Eiskühlung langsam dunkelrot-braun. Man lässt auf Raumtemperatur erwärmen und erhält $\text{Si}_2t\text{Bu}_4(\text{D-Lyxa2,4;3,5H}_{-4})$ (**18**) nach zwei Stunden in Form farbloser Stäbchen.

Nach wiederholtem Einengen und anschließendem Abfiltrieren von immer wieder ausfallendem **18** wird der gelbe, zähflüssige Rückstand in *n*-Pentan gelöst. $\text{Si}_2\text{tBu}_4(\alpha\text{-D-Lyxp1,4;2,3H}_{-4})$ (**19**) kristallisiert innerhalb von 10 Monaten in Form farbloser Nadeln.

$\text{Si}_2\text{tBu}_4(\text{D-Lyxa2,4;3,5H}_{-4})$ (18**):**

$^1\text{H-NMR}$: 9.74 (d, 1H, *H1*, $^3J_{1,2} = 2.2$ Hz), 4.67 (dd, 1H, *H3*, $^3J_{2,3} = 9.7$ Hz, $^3J_{3,4} = 6.2$ Hz), 4.35–4.31 (m, 1H, *H4*), 4.33 (dd, 1H, *H2*, $^3J_{1,2} = 2.2$ Hz, $^3J_{2,3} = 9.7$ Hz), 4.07–3.95 (m, 2H, *H5a* und *H5b*).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$: 199.4 (C1), 76.2 (C2), 71.2 (C3), 70.4 (C4), 64.0 (C5).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$: –5.6, –5.8.

MS (DCI+) *m/z*: 431.3 (54 %, M+H), 373.2 (11), 74.1 (51), 57.2 (100, tBu), 43.1 (23).

Ausbeute: 47 %.

$\text{Si}_2\text{tBu}_4(\alpha\text{-D-Lyxp1,4;2,3H}_{-4})$ (19**):**

$^1\text{H-NMR}$: 5.71 (d, 1H, *H1*, $^3J_{1,2} = 2.8$ Hz), 4.54 (dd, 1H, *H2*, $^3J_{1,2} = 2.8$ Hz, $^3J_{2,3} = 5.6$ Hz), 4.89 (dd, 1H, *H3*, $^3J_{2,3} = 5.6$ Hz, $^3J_{3,4} = 7.3$ Hz), 4.18–4.14 (m, 2H, *H4* und *H5a*), 3.87–3.84 (m, 1H, *H5b*).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$: 102.6 (C1), 79.9 (C2), 75.7 (C4), 74.2 (C3), 64.0 (C5).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$: 24.2, –5.6.

Ausbeute: 2 %.

5.4.15 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Umsetzung der Aldohexosen

Die jeweilige Aldohexose (0.27 g, 1.5 mmol) wird bei 0 °C in DMF (10 mL) soweit möglich gelöst. Unter Rühren wird langsam $t\text{Bu}_2\text{Si}(\text{OTf})_2$ (0.55 mL, 1.6 mmol bzw. 1.1 mL, 3.2 mmol) zugetropft, für weitere drei Stunden unter Eiskühlung gerührt und NMR-Spektren aufgenommen. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wird das Lösungsmittel per Kälteedestillation entfernt. Der hellgelbe, zähflüssige Rückstand wird in möglichst wenig *n*-Pentan, Diethylether, Chloroform oder Dichlormethan wieder gelöst und bei 4 °C gelagert oder mit Methanol überschichtet und bei Raumtemperatur gelagert.

Ansätze in deuteriertem DMF zur Aufklärung der Spezies werden in verringerter Größe (0.15 mmol oder 0.5 mmol Aldohexose) im selben Molverhältnis durchgeführt.

5.4.16 Umsetzung mit D-Allose im Molverhältnis 1:1

Si $t\text{Bu}_2$ (β -D-Alp4,6H $_{-2}$) (20):

^1H -NMR 4.75 (d, 1H, $H1$, $^3J_{1,2} = 8.0$ Hz), 4.03–3.97 (m, 2H, $H3$ und $H6a$), 3.87–3.81 (m, 1H, $H5$), 3.73–3.66 (m, 2H, $H4$ und $H6b$), 3.21 (dd, 1H, $H2$, $^3J_{1,2} = 8.0$ Hz, $^3J_{2,3} = 3.0$ Hz).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: 95.1 (C1), 75.8 (C4), 72.3 (C2), 71.4 (C3), 67.3 (C5), 66.6 (C6).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR: –8.3.

Si $t\text{Bu}_2$ (β -D-Alf2,3H $_{-2}$) (21):

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: 104.0 (C1), 88.3 (C4), 85.5 (C2), 80.1 (C3), 72.7 (C5), 63.0 (C6)

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR: 21.8.

5.4.17 Umsetzung mit D-Allose im Molverhältnis 1:2

Si₂tBu₄(D-AlloH₋₄) (22a oder 22b):

¹³C{¹H}-NMR: 202.3 (C1), 80.2, 79.0, 73.1, 72.4, 69.1.

²⁹Si{¹H}-NMR: -6.1, -6.3.

Si₂tBu₄(β-D-Allo2,3;4,6H₋₄) (23):

¹H-NMR: 4.88 (d, 1H, H1, ³J_{1,2} = 4.5 Hz), 4.57 (dd, 1H, H3, ³J_{2,3} = 6.6 Hz, ³J_{3,4} = 3.6 Hz), 4.29 (dd, 1H, H4, ³J_{3,4} = 3.5 Hz, ³J_{4,5} = 9.3 Hz), 4.05 (dd, 1H, H2, ³J_{1,2} = 4.5 Hz, ³J_{2,3} = 6.6 Hz), 4.01–3.95 (m, 2H, H5 und H6a), 3.83–3.76 (m, 1H, H6b).

¹³C{¹H}-NMR: 96.6 (C1), 77.3 (C2), 74.5 (C3), 73.8 (C4), 67.6 (C5), 67.0 (C6).

²⁹Si{¹H}-NMR: 22.9, -4.4.

Si₂tBu₄(β-D-Allo2,3;5,6H₋₄) (24):

¹H-NMR: 5.23 (s, 1H, H1), 4.50 (d, 1H, H2, ³J_{2,3} = 6.2 Hz), 4.84 (dd, 1H, H3, ³J_{2,3} = 6.2 Hz, ³J_{3,4} = 1.1 Hz), 4.15 (dt, 1H, H5, ³J_{4,5} = ³J_{5,6a} = 9.4 Hz, ³J_{5,6b} = 7.3 Hz), 4.14 (dd, 1H, H6a, ³J_{5,6a} = 7.9 Hz, ²J_{6a,6b} = -7.9 Hz), 3.88 (dd, 1H, H4, ³J_{3,4} = 0.8 Hz, ³J_{4,5} = 9.3 Hz), 3.67 (dd, 1H, H6b, ³J_{5,6b} = 7.8 Hz, ²J_{6a,6b} = -7.8 Hz).

¹³C{¹H}-NMR: 104.3 (C1), 90.3 (C4), 85.3 (C2), 81.7 (C3), 75.7 (C5), 68.4 (C6).

²⁹Si{¹H}-NMR: 22.8, 18.8.

5.4.18 Umsetzung mit D-Glucose im Molverhältnis 1:1

Si₂tBu₂(α-D-Glcp4,6H₋₂) (25):

¹H-NMR: 5.03 (d, 1H, H1, ³J_{1,2} = 3.9 Hz), 3.99–3.91 (m, 1H, H6a), 3.96–3.89 (m, 1H, H5), 3.75–3.69 (m, 1H, H6b), 3.64 (dd, 1H, H3, ³J_{2,3} = 9.3 Hz, ³J_{3,4} = 8.5 Hz), 3.59–3.53 (m, 1H, H4), 3.33 (dd, 1H, H2, ³J_{1,2} = 3.9 Hz, ³J_{2,3} = 9.1 Hz).

¹³C{¹H}-NMR: 93.6 (C1), 78.2 (C4), 73.6 (C3), 73.3 (C2), 67.4 (C6), 66.2 (C5).

²⁹Si{¹H}-NMR: -7.7.

Si^tBu₂(β-D-Glcp4,6H₋₂) (26):

¹H-NMR: 4.54 (d, 1H, H1, ³J_{1,2} = 7.7 Hz), 4.04 (dd, 1H, H6a, ³J_{5,6a} = 5.0 Hz, ²J_{6a,6b} = -9.9 Hz), 3.78–3.72 (m, 1H, H6b), 3.57–3.51 (m, 1H, H4), 3.43–3.37 (m, 1H, H5), 3.38–3.38 (m, 1H, H3), 3.12 (dd, 1H, H2, ³J_{1,2} = 7.7 Hz, ³J_{2,3} = 9.1 Hz).

¹³C{¹H}-NMR: 98.2 (C1), 78.8 (C4), 77.0 (C3), 76.1 (C2), 70.6 (C5), 66.9 (C6).

²⁹Si{¹H}-NMR: -7.8.

5.4.19 Umsetzung mit D-Glucose im Molverhältnis 1:2**Si₂tBu₄(α-D-Glcf1,2;3,5H₋₄) (27):**

¹H-NMR: 5.91 (d, 1H, H1, ³J_{1,2} = 4.1 Hz), 4.57 (dd, 1H, H3, ³J_{2,3} = 0.9 Hz, ³J_{3,4} = 3.6 Hz), 4.54 (dd, 1H, H2, ³J_{1,2} = 4.1 Hz, ³J_{2,3} = 1.1 Hz), 4.44 (t, 1H, H4, ³J_{3,4} = ³J_{4,5} = 3.5 Hz), 4.17 (ddd, 1H, H5, ³J_{4,5} = 3.7 Hz, ³J_{5,6a} = 3.7 Hz, ³J_{5,6b} = 6.8 Hz), 3.99 (dd, 1H, H6a, ³J_{5,6a} = 4.6 Hz, ²J_{6a,6b} = -10.4 Hz), 3.83 (dd, 1H, H6b, ³J_{5,6b} = 6.8 Hz, ²J_{6a,6b} = -10.3 Hz).

¹³C{¹H}-NMR: 101.9 (C1), 86.6 (C2), 78.2 (C3), 76.8 (C4), 74.0 (C5), 64.3 (C6).

²⁹Si{¹H}-NMR: 22.0, -9.5.

5.4.20 Umsetzung mit Methyl-α-D-glucopyranosid im Molverhältnis 1:1

Methyl-α-D-glucopyranosid (0.19 g, 1.0 mmol) wird unter Rühren bei 0 °C in DMF (8 mL) gelöst und tropfenweise tBu₂Si(OTf)₂ (0.33 mL, 1.0 mmol) zugegeben. Daraufhin wird für weitere drei Stunden unter Eiskühlung gerührt.

Si^tBu₂(Me-α-D-Glcp4,6H₋₂) (28):

¹H-NMR: 4.59 (d, 1H, H1, ³J_{1,2} = 3.6 Hz), 4.03 (dd, 1H, H6a, ³J_{5,6a} = 4.7 Hz, ²J_{6a,6b} = -9.8 Hz), 3.75 (dd, 1H, H6a, ³J_{5,6b} = 10.3 Hz, ²J_{6a,6b} = -9.8 Hz), 3.68–3.60 (m, 1H, H5), 3.57–3.52 (m, 2H, H3 und H4), 3.38–3.35 (m, 1H, H2), 3.29 (s, 3H, -CH₃).

¹³C{¹H}-NMR: 100.7 (C1), 78.3 (C4), 73.6 (C3), 72.6 (C2), 66.9 (C6), 66.3 (C5), 54.8 (Me).

²⁹Si{¹H}-NMR: -7.5.

5.4.21 Umsetzung mit Methyl- α -D-glucopyranosid im Molverhältnis 1:2

Methyl- α -D-glucopyranosid (0.19 g, 1.0 mmol) wird unter Rühren bei 0 °C in DMF (8 mL) gelöst und tropfenweise $t\text{Bu}_2\text{Si}(\text{OTf})_2$ (0.65 mL, 2.0 mmol) zugegeben. Beim Rühren unter Eiskühlung fällt innerhalb von zwei Stunden $\text{Si}_2t\text{Bu}_4(\text{Me-}\alpha\text{-D-Glcp2,3:4,6H-4})$ (**30**) als farbloses Pulver aus. Umkristallisation aus Dichlormethan liefert **30** in Form farbloser Stäbchen innerhalb von sieben Tagen bei 4 °C.

$\text{Si}_2t\text{Bu}_4(\text{Me-}\alpha\text{-D-Glcp2,3:4,6H-4})$ (**30**):

$^1\text{H-NMR}$: 5.01 (d, 1H, $H1$, $^3J_{1,2} = 3.0$ Hz), 4.11 (dd, 1H, $H6a$, $^3J_{5,6a} = 4.9$ Hz, $^2J_{6a,6b} = -10.0$ Hz), 4.06 (t, 1H, $H3$, $^3J_{2,3} = ^3J_{3,4} = 9.5$ Hz), 3.98 (dd, 1H, $H4$, $^3J_{3,4} = 9.4$ Hz, $^3J_{4,5} = 8.6$ Hz), 3.92 (dd, 1H, $H6b$, $^3J_{5,6b} = 10.5$ Hz, $^2J_{6a,6b} = -10.0$ Hz), 3.67–3.62 (m, 1H, $H5$), 3.65 (dd, 1H, $H2$, $^3J_{1,2} = 3.0$ Hz, $^3J_{2,3} = 9.6$ Hz).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$: 100.1 (C1), 78.4 (C4), 76.8 (C2), 76.7 (C3), 69.3 (C5), 67.0 (C6), 55.7 (Me).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$: 15.5, –7.3.

Ausbeute: 12 %.

5.4.22 Umsetzung mit Methyl- β -D-glucopyranosid im Molverhältnis 1:1

Methyl- β -D-glucopyranosid (0.19 g, 1.0 mmol) wird unter Rühren bei 0 °C in DMF (8 mL) gelöst und tropfenweise $t\text{Bu}_2\text{Si}(\text{OTf})_2$ (0.33 mL, 1.0 mmol) zugegeben. Daraufhin wird für weitere drei Stunden unter Eiskühlung gerührt.

$\text{Si}t\text{Bu}_2(\text{Me-}\beta\text{-D-Glcp4,6H-2})$ (**29**):

$^1\text{H-NMR}$: 4.24 (d, 1H, $H1$, $^3J_{1,2} = 8.0$ Hz), 4.07 (dd, 1H, $H6a$, $^3J_{5,6a} = 5.0$ Hz, $^2J_{6a,6b} = -9.9$ Hz), 3.75 (t, 1H, $H6b$, $^3J_{5,6b} = 10.0$ Hz, $^2J_{6a,6b} = -10.0$ Hz), 3.54 (dd, 1H, $H4$, $^3J_{3,4} = 8.8$ Hz, $^3J_{4,5} = 9.3$ Hz), 3.43–3.38 (m, 1H, $H5$), 3.37–3.33 (m, 1H, $H3$), 3.11 (dd, 1H, $H2$, $^3J_{1,2} = 8.0$ Hz, $^3J_{2,3} = 8.8$ Hz).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$: 104.6 (C1), 77.7 (C4), 76.7 (C3), 74.2 (C2), 70.2 (C5), 66.5 (C6), 56.1 (Me).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$: –8.1.

5.4.23 Umsetzung mit Methyl- β -D-glucopyranosid im Molverhältnis 1:2

Methyl- β -D-glucopyranosid (0.19 g, 1.0 mmol) wird unter Rühren bei 0 °C in DMF (8 mL) gelöst und tropfenweise $t\text{Bu}_2\text{Si}(\text{OTf})_2$ (0.65 mL, 2.0 mmol) zugegeben. Nach weiteren drei Stunden Rühren unter Eiskühlung wird das Lösungsmittel per Kälteedestillation vollständig entfernt und der resultierende farblose Rückstand in Dichlormethan gelöst. Farblose Plättchen von $\text{Si}_2t\text{Bu}_4(\text{OH})(\text{Me-}\beta\text{-D-Glcp3;4,6H}_{-3})$ (**31**) erhält man innerhalb von fünf Wochen bei 4 °C.

$\text{Si}_2t\text{Bu}_4(\text{OH})(\text{Me-}\beta\text{-D-Glcp3;4,6H}_{-3})$ (**31**):

$^1\text{H-NMR}$: 4.38 (d, 1H, $H1$, $^3J_{1,2} = 7.9$ Hz), 4.16 (dd, 1H, $H6a$, $^3J_{5,6a} = 5.1$ Hz, $^2J_{6a,6b} = -10.0$ Hz), 3.91 ((t, 1H, $H3$, $^3J_{2,3} = ^3J_{3,4} = 8.6$ Hz), 3.87-3.82 (m, 1H, $H6b$), 3.72 (dd, 1H, $H4$, $^3J_{3,4} = 8.6$ Hz, $^3J_{4,5} = 9.6$ Hz), 3.62-3.54 (m, 1H, $H5$), 3.43 (s, 3H, $-\text{CH}_3$), 3.20 (dd, 1H, $H2$, $^3J_{1,2} = 7.9$ Hz, $^3J_{2,3} = 8.6$ Hz).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$: 104.6 (C1), 78.9 (C3), 78.5 (C4), 75.3 (C2), 70.4 (C5) 67.2 (C6), 56.8 (Me).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$: -6.9, -11.1.

Ausbeute: 8 %.

5.4.24 Umsetzung mit D-Mannose im Molverhältnis 1:1

$\text{Si}t\text{Bu}_2(\alpha\text{-D-Manp4,6H}_{-2})$ (**32**):

$^1\text{H-NMR}$: 5.00 (s, 1H, $H1$), 3.96 (t, 1H, $H4$, $^3J_{3,4} = ^3J_{4,5} = 9.2$ Hz), 3.92 (dd, 1H, $H5$, $^3J_{4,5} = 9.4$ Hz, $^3J_{5,6} = 4.5$ Hz), 3.88-3.82 (m, 1H, $H6a$), 3.78-3.72 (m, 2H, $H2$ und $H6b$), 3.71 (dd, 1H, $H3$, $^3J_{2,3} = 3.4$ Hz, $^3J_{3,4} = 9.2$ Hz).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$: 95.2 (C1), 75.5 (C4), 72.3 (C2), 70.8 (C3), 67.1 (C5/C6), 67.0 (C5/C6).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$: -7.3.

5.4.25 Umsetzung mit D-Mannose im Molverhältnis 1:2

Si₂tBu₄(β-D-Manp1,2;4,6H₄) (33):

¹H-NMR: 5.40 (d, 1H, *H*1, ³*J*_{1,2} = 2.1 Hz), 4.40 (dd, 1H, *H*2, ³*J*_{1,2} = 2.3 Hz, ³*J*_{2,3} = 4.2 Hz), 4.20 (dd, 1H, *H*3, ³*J*_{2,3} = 4.2 Hz, ³*J*_{3,4} = 9.4 Hz), 4.08 (dd, 1H, *H*6a, ³*J*_{5,6a} = 5.1 Hz, ²*J*_{6a,6b} = -10.3 Hz), 4.05 (t, 1H, *H*4, ³*J*_{3,4} = ³*J*_{4,5} = 9.5 Hz), 3.78 (dd, 1H, *H*6b, ³*J*_{5,6b} = 9.7 Hz, ²*J*_{6a,6b} = -9.8 Hz), 3.50 (dt, 1H, *H*5, ³*J*_{4,5} = ³*J*_{5,6b} = 9.8 Hz, ³*J*_{5,6a} = 5.1 Hz).

¹³C{¹H}-NMR: 96.8 (C1), 79.6 (C2), 74.5 (C4), 74.4 (C3), 69.5 (C5), 66.6 (C6).

²⁹Si{¹H}-NMR: 19.6, -6.1.

Si₂tBu₄(α-D-Manp2,3;4,6H₄) (34):

¹H-NMR: 5.23 (s, 1H, *H*1), 4.25 (dd, 1H, *H*2, ³*J*_{1,2} = 0.6 Hz, ³*J*_{2,3} = 6.6 Hz), 4.22 (t, 1H, *H*3, ³*J*_{2,3} = ³*J*_{3,4} = 7.1 Hz), 4.00 (dd, 1H, *H*4, ³*J*_{3,4} = 7.1 Hz, ³*J*_{4,5} = 9.4 Hz), 3.93 (ddd, 1H, *H*4, ³*J*_{4,5} = 10.0 Hz, ³*J*_{5,6b} = 10.0 Hz, ³*J*_{5,6a} = 5.1 Hz).

¹³C{¹H}-NMR: 95.1 (C1), 77.7 (C2/3/4), 77.6 (C2/3/4), 74.4 (C2/3/4), 67.1 (C6), 64.3 (C5).

²⁹Si{¹H}-NMR: 16.6, -6.6.

5.4.26 Umsetzung mit Methyl-α-D-mannopyranosid im Molverhältnis 1:1

Methyl-α-D-mannopyranosid (0.19 g, 1.0 mmol) wird unter Rühren bei 0 °C in DMF (8 mL) gelöst und tropfenweise tBu₂Si(OTf)₂ (0.33 mL, 1.0 mmol) zugegeben. Daraufhin wird für weitere drei Stunden unter Eiskühlung gerührt.

Si(tBu)₂(Me-α-D-Manp4,6H₄) (35):

¹H-NMR: 4.57 (d, 1H, *H*1, ³*J*_{1,2} = 1.5 Hz), 4.02 (dd, 1H, *H*6a, ³*J*_{5,6a} = 4.9 Hz, ²*J*_{6a,6b} = -9.8 Hz), 3.99 (dd, 1H, *H*4, ³*J* = 9.2 Hz, ³*J* = 9.6 Hz), 3.80 (dd, 1H, *H*6b, ³*J*_{5,6a} = 10.5 Hz, ²*J*_{6a,6b} = -10.0 Hz), 3.75 (dd, 1H, *H*2, ³*J*_{1,2} = 1.5 Hz, ³*J*_{2,3} = 3.4 Hz), 3.61-3.54 (m, 2H, *H*3 und *H*5).

¹³C{¹H}-NMR: 102.2 (C1), 75.1 (C4), 71.2 (C3), 71.1 (C2), 67.5 (C5), 66.8 (C6), 54.4 (Me).

²⁹Si{¹H}-NMR: -7.1.

5.4.27 Umsetzung mit Methyl- α -D-mannopyranosid im Molverhältnis 1:2

Methyl- α -D-mannopyranosid (0.19 g, 1.0 mmol) wird unter Rühren bei 0 °C in DMF (8 mL) gelöst und tropfenweise $t\text{Bu}_2\text{Si}(\text{OTf})_2$ (0.65 mL, 2.0 mmol) zugegeben. Daraufhin wird für weitere drei Stunden unter Eiskühlung gerührt.

$\text{Si}_2t\text{Bu}_4(\text{Me-}\alpha\text{-D-Manp2,3;4,6H-4})$ (36):

$^1\text{H-NMR}$: 4.75 (s, 1H, $H1$), 4.14 (dd, 1H, $H2$, $^3J_{1,2} = 0.8$ Hz, $^3J_{2,3} = 6.6$ Hz), 4.09–4.04 (m, 2H, $H3$ und $H6a$), 3.92 (dd, 1H, $H4$, $^3J_{3,4} = 7.1$ Hz, $^3J_{4,5} = 9.4$ Hz), 3.75–3.70 (m, 1H, $H6b$), 3.58–3.52 (m, 1H, $H5$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$: 101.1 (C1), 76.8 (C3/4), 75.8 (C2), 66.2 (C6), 63.7 (C5), 54.1 (Me).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$: 16.3, –7.0.

5.4.28 Umsetzung mit L-Gulose im Molverhältnis 1:1

$\text{Si}t\text{Bu}_2(\beta\text{-L-Gulp4,6H-2})$ (37):

$^1\text{H-NMR}$: 4.78 (d, 1H, $H1$, $^3J_{1,2} = 8.1$ Hz), 4.19 (dd, 1H, $H6a$, $^3J_{5,6a} = 2.3$ Hz, $^2J_{6a,6b} = -12.4$ Hz), 4.13–4.11 (m, 1H, $H4$), 4.03 (dd, 1H, $H6b$, $^2J_{6a,6b} = -12.0$ Hz, $^3J_{5,6b} = 1.5$ Hz), 3.87 (dd, 1H, $H3$, $^3J_{2,3} = 3.2$ Hz, $^3J_{3,4} = 3.9$ Hz), 3.75–3.72 (m, 1H, $H5$), 3.55 (dd, 1H, $H2$, $^3J_{1,2} = 8.1$ Hz, $^3J_{2,3} = 3.2$ Hz).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$: 95.1 (C1), 74.4 (C4), 72.1 (C3), 69.8 (C5), 69.4 (C2), 67.4 (C6).

5.4.29 Umsetzung mit L-Gulose im Molverhältnis 1:2

$\text{Si}_2t\text{Bu}_4(\beta\text{-L-Gulp2,3;4,6H-4})$ (38):

$^1\text{H-NMR}$: 4.83 (d, 1H, $H1$, $^3J_{1,2} = 7.7$ Hz), 4.36 (t, 1H, $H4$, $^3J_{3,4} = ^3J_{4,5} = 1.6$ Hz), 4.32 (dd, 1H, $H3$, $^3J_{2,3} = 6.0$ Hz, $^3J_{3,4} = 2.1$ Hz), 4.29 (dd, 1H, $H6a$, $^3J_{5,6a} = 1.9$ Hz, $^2J_{6a,6b} = -12.2$ Hz), 4.11 (dd, 1H, $H6b$, $^2J_{6a,6b} = -12.3$ Hz, $^3J_{5,6b} = 2.0$ Hz), 3.94 (dd, 1H, $H2$, $^3J_{1,2} = 7.5$ Hz, $^3J_{2,3} = 6.4$ Hz), 3.68 (dd, 1H, $H5$, $^3J_{4,5} = 1.8$ Hz, $^3J_{5,6a \text{ oder } 6b} = 3.5$ Hz).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$: 97.7 (C1), 78.6 (C3), 74.6 (C2), 73.4 (C4), 70.7 (C5), 67.0 (C6).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$: 15.9, –9.2.

Si₂tBu₄(β-L-Galp2,3;5,6H₋₄) (39):

¹H-NMR: 5.27 (s, 1H, H1), 4.70 (dd, 1H, H3, ³J_{2,3} = 5.9 Hz, ³J_{3,4} = 3.7 Hz), 4.49 (d, 1H, H2, ³J_{2,3} = 5.8 Hz), 4.41 (ddd, 1H, H5, ³J_{4,5} = 8.0 Hz, ³J_{5,6a} = 6.3 Hz, ³J_{5,6b} = 9.5 Hz), 4.30 (dd, 1H, H6a, ³J_{5,6a} = 6.2 Hz, ²J_{6a,6b} = -9.4 Hz), 4.04 (dd, 1H, H4, ³J_{3,4} = 3.7 Hz, ³J_{4,5} = 8.0 Hz), 3.78 (t, 1H, H6b, ³J_{5,6b} = 9.6 Hz, ²J_{6a,6b} = -9.6 Hz).

¹³C{¹H}-NMR: 103.1 (C1), 86.0 (C2), 83.8 (C4), 79.2 (C3), 75.9 (C5), 67.0 (C6).

²⁹Si{¹H}-NMR: 22.8, 18.4.

5.4.30 Umsetzung mit D-Galactose im Molverhältnis 1:1**Si₂tBu₂(α-D-Galp4,6H₋₂) (40):**

¹H-NMR: 5.10 (d, 1H, H1, ³J_{1,2} = 3.6 Hz), 4.35 (d, 1H, H4, ³J_{3,4} = 3.0 Hz), 4.25–4.19 (m, 1H, H6a), 4.02–3.91 (m, 1H, H6b), 3.89–3.87 (m, 1H, H5), 3.75 (dd, 1H, H2, ³J_{1,2} = 3.6 Hz, ³J_{2,3} = 10.0 Hz), 3.66 (dd, 1H, H3, ³J_{2,3} = 9.8 Hz, ³J_{3,4} = 3.0 Hz).

¹³C{¹H}-NMR: 93.4 (C1), 74.4 (C4), 70.2 (C3), 69.2 (C2), 67.3 (C6), 66.9 (C5).

²⁹Si{¹H}-NMR: -9.8.

Si₂tBu₂(β-D-Galp4,6H₋₂) (41):

¹H-NMR: 4.41 (d, 1H, H1, ³J_{1,2} = 7.5 Hz), 4.28 (d, 1H, H4, ³J_{3,4} = 3.2 Hz), 4.25–4.19 (m, 1H, H6a), 4.02–3.91 (m, 1H, H6b), 3.48 (dd, 1H, H2, ³J_{1,2} = 7.6 Hz, ³J_{2,3} = 9.5 Hz), 3.37 (dd, 1H, H3, ³J_{2,3} = 9.6 Hz, ³J_{3,4} = 3.4 Hz).

¹³C{¹H}-NMR: 97.9 (C1), 74.2 (C3), 73.6 (C4), 72.3 (C5), 71.1 (C2), 67.3 (C6).

²⁹Si{¹H}-NMR: -9.9.

5.4.31 Umsetzung mit D-Galactose im Molverhältnis 1:2**Si₂tBu₄(α-D-Galp1,2;5,6H₋₄) (42):**

¹H-NMR: 5.66 (d, 1H, H1, ³J_{1,2} = 4.9 Hz), 4.43 (dd, 1H, H2, ³J_{1,2} = 4.9 Hz, ³J_{2,3} = 4.1 Hz), 4.22 (ddd, 1H, H5, ³J_{4,5} = 4.6 Hz, ³J_{5,6a} = 5.9 Hz, ³J_{5,6b} = 10.2 Hz), 4.07 (dd, 1H, H6a, ³J_{5,6a} = 6.2 Hz, ²J_{6a,6b} = -9.2 Hz), 4.02 (dd, 1H, H3, ³J_{2,3} = 4.0 Hz, ³J_{3,4} = 8.4 Hz), 3.82 (dd, 1H, H6b, ³J_{5,6b} = 10.0 Hz, ²J_{6a,6b} = -9.2 Hz), 3.47 (dd, 1H, H4, ³J_{3,4} = 8.6 Hz, ³J_{4,5} = 4.7 Hz).

¹³C{¹H}-NMR: 101.3 (C1), 87.1 (C2), 80.8 (C4), 77.2 (C3), 75.1 (C5), 66.0 (C6).

²⁹Si{¹H}-NMR: 24.5, 17.9.

5.4.32 Umsetzung mit Methyl- α -D-galactopyranosid im Molverhältnis 1:1

Methyl- α -D-galactopyranosid (0.19 g, 1.0 mmol) wird unter Rühren bei 0 °C in DMF (8 mL) gelöst und tropfenweise $t\text{Bu}_2\text{Si}(\text{OTf})_2$ (0.33 mL, 1.0 mmol) zugegeben. Daraufhin wird für weitere drei Stunden unter Eiskühlung gerührt.

$\text{Si}t\text{Bu}_2(\text{Me-}\alpha\text{-D-Galp4,6H}_{-2})$ (43):

$^1\text{H-NMR}$: 4.64 (d, 1H, $H1$, $^3J_{1,2} = 3.6$ Hz), 4.38–4.36 (m, 1H, $H4$), 4.24 (dd, 1H, $H6a$, $^3J_{5,6a} = 2.1$ Hz, $^2J_{6a,6b} = -12.4$ Hz), 4.01 (dd, 1H, $H6b$, $^3J_{5,6b} = 1.7$ Hz, $^2J_{6a,6b} = -12.4$ Hz), 3.84–3.82 (m, 1H, $H2$), 3.81–3.78 (m, 1H, $H3$), 3.69–3.63 (m, 1H, $H5$), 3.26 (s, 3H, $-\text{CH}_3$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$: 101.0 (C1), 74.3 (C4), 70.4 (C2), 68.9 (C3), 67.4 (C5), 67.1 (C6), 54.7 (Me).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$: -9.8.

5.4.33 Umsetzung mit Methyl- β -D-galactopyranosid im Molverhältnis 1:1

Methyl- β -D-galactopyranosid (0.19 g, 1.0 mmol) wird unter Rühren bei 0 °C in DMF (8 mL) gelöst und tropfenweise $t\text{Bu}_2\text{Si}(\text{OTf})_2$ (0.33 mL, 1.0 mmol) zugegeben. Daraufhin wird für weitere drei Stunden unter Eiskühlung gerührt.

$\text{Si}t\text{Bu}_2(\text{Me-}\beta\text{-D-Galp4,6H}_{-2})$ (44):

$^1\text{H-NMR}$: 4.30–4.28 (m, 1H, $H3$ oder $H4$), 4.22 (dd, 1H, $H6a$, $^3J_{5,6a} = 2.1$ Hz, $^2J_{6a,6b} = -12.2$ Hz), 4.09 (d, 1H, $H1$, $^3J_{1,2} = 7.7$ Hz), 4.04 (dd, 1H, $H6b$, $^3J_{5,6b} = 1.6$ Hz, $^2J_{6a,6b} = -12.3$ Hz), 3.52–3.46 (m, 2H, $H2$ und $H5$), 3.41–3.37 (m, 1H, $H3$ oder $H4$), 3.36 (s, 3H, $-\text{CH}_3$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$: 104.7 (C1), 74.0 (C3/4), 73.4 (C3/4), 71.1 (C2/5), 70.8 (C2/5), 67.0 (C6), 55.8 (Me).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$: -9.8.

5.4.34 Umsetzung mit Methyl- β -D-galactopyranosid im Molverhältnis 1:2

Methyl- β -D-galactopyranosid (0.19 g, 1.0 mmol) wird unter Rühren bei 0 °C in DMF (8 mL) gelöst und tropfenweise $t\text{Bu}_2\text{Si}(\text{OTf})_2$ (0.65 mL, 2.0 mmol) zugegeben. Daraufhin wird für weitere drei Stunden unter Eiskühlung gerührt.

$\text{Si}t\text{Bu}_2(\text{OH})(\text{Me-}\beta\text{-D-Galp3:4,6H}_{-3})$ (45):

$^1\text{H-NMR}$: 4.61 (d, 1H, $H4$, $^3J = 1.7$ Hz), 4.45 (d, 1H, $H1$, $^3J_{1,2} = 7.7$ Hz), 4.27 (dd, 1H, $H6a$, $^3J_{5,6a} = 2.2$ Hz, $^2J_{6a,6b} = -12.4$ Hz), 4.07–3.98 (m, 2H, $H6b$ und $H2$), 3.69 (dd, 1H, $H5$, $^3J_{5,6a} = 2.2$ Hz, $^3J_{5,6b} = 10.2$ Hz), 3.64–3.61 (m, 1H, $H3$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$: 103.4 (C1), 78.6 (C3), 72.5 (C2), 72.2 (C4), 71.9 (C5), 66.8 (C6), 55.0 (Me).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$: –10.0.

5.5 (Di-*tert*-butyl)silylen-Ester von Ketosen

5.5.1 Umsetzung mit 1,3-Dihydroxyaceton im Molverhältnis 1:1

1,3-Dihydroxyaceton (0.090 g, 1.0 mmol) wird bei 0 °C in trockenem DMF (6.5 mL) gelöst. Unter Rühren wird langsam $t\text{Bu}_2\text{Si}(\text{OTf})_2$ (0.35 mL, 1.1 mmol) zugetropft, wobei (5*S*,8*R*)-*Si*,*Si*,*Si'*,*Si'*-2,2,10,10-Tetra-*tert*-butyl-1,3,6,9,11,13-hexoxa-2,10-disila-dispiro[4.2.4.2]tetradecan (**46**) als farbloser Nieder-schlag quantitativ ausfällt. Nach weiteren drei Stunden Rühren unter Eiskühlung wird das Lösungsmittel per Kälte-destillation entfernt, der Feststoff durch Waschen mit eiskaltem trockenem Acetonitril (15 mL) von Verunreinigungen befreit und in trockenem Dichlormethan (7 mL) gelöst. Durch Übersichten der klaren Lösung mit trockenem *n*-Pentan (7 mL) oder trockenem DMF (4 mL) erhält man **46** nach 16 Stunden bei 4 °C in Form farbloser Nadeln.

(5*S*,8*R*)-*Si*,*Si*,*Si'*,*Si'*-2,2,10,10-Tetra-*tert*-butyl-1,3,6,9,11,13-hexoxa-2,10-disila-dispiro[4.2.4.2]tetradecan (**46**):

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_2Cl_2): 98.9, 73.0, 65.7.

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_2Cl_2): 17.2.

Ausbeute: 79 %.

5.5.2 Umsetzung mit L-Ribulose im Molverhältnis 1:2

L-Ribulose (0.15 g, 1.0 mmol) wird bei 0 °C in trockenem DMF (6.5 mL) gelöst und unter Rühren langsam $t\text{Bu}_2\text{Si}(\text{OTf})_2$ (0.68 mL, 2.1 mmol) zugetropft. Nach drei Stunden Reaktionszeit wird die Reaktionslösung bei Raumtemperatur gelagert. Farblose Stäbchen von $\text{Si}_2t\text{Bu}_4(\beta\text{-L-Rul}\text{f}1,2;3,4\text{H}_{-4})$ (**47**) bilden sich in der braunen Lösung innerhalb von drei Tagen.

Ausbeute: 33 %.

5.5.3 Umsetzung mit D-Xylulose im Molverhältnis 1:2

D-Xylulose wird aus 0.1 M wässriger Lösung durch Entfernen des Wassers am Gefriertrockner als hochviskose, sehr schwach gelbe Flüssigkeit erhalten.

D-Xylulose (0.15 g, 1.0 mmol) wird bei 0 °C in trockenem DMF (6.5 mL) gelöst. Unter Rühren wird langsam $t\text{Bu}_2\text{Si}(\text{OTf})_2$ (0.68 mL, 2.1 mmol) zugetropft, wobei $\text{Si}_2(t\text{Bu})_4(\alpha\text{-D-Xul}f1,4;2,3\text{H}_{-4})$ (**48**) als farbloser Niederschlag fast quantitativ auszufallen beginnt. Nach weiteren drei Stunden Rühren unter Eiskühlung wird der Feststoff durch Filtration über eine G3-Schlenkfritte von der Lösung getrennt und in trockenem Dichlormethan (4 mL) gelöst. Innerhalb von 16 Stunden bei 4 °C erhält man **48** in Form farbloser Nadeln.

$\text{Si}_2t\text{Bu}_4(\beta\text{-D-Xul}f1,4;2,3\text{H}_{-4})$ (48**):**

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2): 4.54 (m, 1H, $H3$), 4.54 (m, 1H, $H3$), 4.45 (dd, 1H, $H4$, $^3J = 0.9$ Hz, $^3J_{4,5a} = 2.1$ Hz), 4.27 (dd, 1H, $H5a$, $^3J_{4,5a} = 2.4$ Hz, $^2J_{5a,5b} = -9.8$ Hz), 4.17 (d, 1H, $H1a$, $^2J_{1a,1b} = -11.5$ Hz), 4.06 (d, 1H, $H1b$, $^2J_{1a,1b} = -11.5$ Hz), 3.97 (d, 1H, $H5b$, $H5b$, $^2J_{5a,5b} = -9.8$ Hz).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CD_2Cl_2): 112.9 (C2), 85.1 (C3), 79.4 (C4), 75.5 (C5), 67.0 (C1).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CD_2Cl_2): 21.5, -12.6.

Ausbeute: 17 %.

$\text{Si}_2t\text{Bu}_4(\alpha\text{-D-Xul}f1,3;2,4\text{H}_{-4})$ (49**):**

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2): 4.61 (d, 1H, $H3$, $^3J_{3,4} = 1.4$ Hz), 4.34–4.32 (m, 1H, $H4$), 4.21–4.17 (m, 1H, $H5a$), 4.17–4.10 (m, 1H, $H1a$), 4.13–4.09 (m, 1H, $H5b$), 4.04–4.00 (m, 1H, $H1b$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CD_2Cl_2): 103.0 (C2), 78.8 (C3), 78.3 (C4), 74.5 (C5), 66.9 (C1).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CD_2Cl_2): -9.5, -10.0.

5.5.4 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Umsetzung der Ketohexosen

Die jeweilige Ketohexose (0.27 g, 1.5 mmol) wird bei 0 °C in DMF (10 mL) soweit möglich gelöst. Unter Rühren wird langsam $t\text{Bu}_2\text{Si}(\text{OTf})_2$ (0.55 mL, 1.6 mmol bzw. 1.1 mL, 3.2 mmol) zugetropft, für weitere drei Stunden unter Eiskühlung gerührt und NMR-Spektren aufgenommen. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wird das Lösungsmittel per Kälteedestillation entfernt. Bei allen äquimolaren Umsetzungen führt spätestens das Anlegen von Vakuum zu einer Verfärbung der Reaktionslösung nach rot/braun, im ^{13}C -NMR-Spektrum sind nur noch Zersetzungsprodukte zu sehen.

Ansätze in deuteriertem DMF zur Aufklärung der Spezies werden in verringerter Größe (0.15 mmol oder 0.5 mmol Aldohehexose) im selben Molverhältnis durchgeführt.

5.5.5 Umsetzung mit D-Psicose im Molverhältnis 1:2

$\text{Si}_2t\text{Bu}_4(\text{D-PsikH}_4)$ (50a oder 50b):

$^1\text{H-NMR}$: 4.77 (s, 1H, $H3$), 4.69 (d, 1H, $H1a$, $^2J_{1a,1b} = -15.7$ Hz), 4.24 (d, 1H, $H4$, $^3J_{4,5} = 9.3$ Hz), 4.20 (d, 1H, $H1b$, $^2J_{1a,1b} = -15.7$ Hz), 4.06–4.01 (m, 1H, $H6a$), 4.05–4.00 (m, 1H, $H5$), 3.77–3.72 (m, 1H, $H6b$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$: 207.6 (C2), 83.3 (C4), 82.3 (C3), 72.2 (C1), 68.9 (C6), 65.5 (C5).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$: -6.1, -7.5.

5.5.6 Umsetzung mit D-Fructose im Molverhältnis 1:2

$\text{Si}_2t\text{Bu}_4(\text{D-Fruk1,3;4,6H}_4)$ (51):

$^1\text{H-NMR}$: 4.98 (s, 1H, $H3$), 4.53 (dd, 1H, $H1a$, $^2J_{1a,1b} = -17.0$ Hz, $^4J_{1a,3} = 0.8$ Hz), 4.41–4.34 (m, 1H, $H4$), 4.38 (d, 1H, $H1b$, $^2J_{1a,1b} = -17.0$ Hz), 4.14–4.08 (m, 1H, $H6a$), 3.97–3.89 (m, 1H, $H5$), 3.80–3.73 (m, 1H, $H6b$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$: 209.6 (C2), 79.0 (C3), 78.7 (C4), 72.2 (C1), 69.4 (C5), 64.5 (C5).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$: -5.3, -7.7.

Si₂tBu₄(β-D-Frup1,3;4,5H₄) (52):

¹H-NMR: 4.45–4.40 (m, 1H, H5), 4.26 (dd, 1H, H4, ³J_{3,4} = 8.0 Hz, ³J_{4,5} = 6.6 Hz), 4.15–4.09 (m, 1H, H6a), 4.07 (d, 1H, H3, ³J_{3,4} = 8.0 Hz), 3.90 (d, 1H, H1a, ²J_{1a,1b} = –11.3 Hz), 3.79 (d, 1H, H1b, ²J_{1a,1b} = –11.3 Hz), 3.76–3.72 (m, 1H, H6b).

¹³C{¹H}-NMR: 93.4 (C2), 77.9 (C3), 75.9 (C4), 73.5 (C5), 71.3 (C1), 62.9 (C6).

²⁹Si{¹H}-NMR: 15.7, –8.1.

5.5.7 Umsetzung mit Methyl-β-D-fructopyranosid im Molverhältnis 1:1**Si₂tBu₂(Me-β-D-Frup1,3H₂) (53):**

¹H-NMR: 4.15 (d, 1H, H3, ³J_{3,4} = 9.4 Hz), 4.04 (d, 1H, H1a, ²J_{1a,1b} = –12.0 Hz), 3.80–3.78 (m, 1H, H5), 3.76 (dd, 1H, H4, ³J_{3,4} = 9.4 Hz, ³J_{4,5} = 3.6 Hz), 3.65 (d, 1H, H1b, ²J_{1a,1b} = –12.0 Hz), 3.64 (dd, 1H, H6a, ³J_{5,6a} = 1.5 Hz, ²J_{6a,6b} = –12.2 Hz), 3.54 (dd, 1H, H6b, ³J_{5,6b} = 1.5 Hz, ²J_{6a,6b} = –12.2 Hz).

¹³C{¹H}-NMR: 97.1 (C2), 75.8 (C3), 69.7 (C5), 68.9 (C4), 64.7 (C1), 64.3 (C6), 47.0 (Me).

²⁹Si{¹H}-NMR: –9.9.

5.5.8 Umsetzung mit Methyl-β-D-fructopyranosid im Molverhältnis 1:2**Si₂tBu₄(Me-β-D-Frup1,3;4,5H₄) (54):**

¹H-NMR: 4.38–4.33 (m, 1H, H5), 4.14 (dd, 1H, H4, ³J = 6.3 Hz, ³J = 8.4 Hz), 4.02 (d, 1H, H1a, ²J_{1a,1b} = –12.2 Hz), 4.03–4.00 (m, 1H, H3), 3.79–3.69 (m, 2H, H6a und H6b), 3.61 (d, 1H, H1b, ²J_{1a,1b} = –12.2 Hz).

¹³C{¹H}-NMR: 95.8 (C2), 78.0 (C3), 74.9 (C4), 72.6 (C5), 63.8 (C1), 62.9 (C6), 47.1 (Me).

²⁹Si{¹H}-NMR: 13.5, –9.9.

5.5.9 Umsetzung mit L-Sorbose im Molverhältnis 1:2

Si₂tBu₄(α -L-Sorp1,2;3,4H₄) (55):

¹H-NMR: 4.15 (d, 1H, *H1a*, ²*J*_{1a,1b} = -9.9 Hz), 4.02 (dd, 1H, *H4*, ³*J*_{4,5} = 9.6 Hz, ³*J*_{3,4} = 9.6 Hz), 3.83 (d, 1H, *H1b*, ²*J*_{1a,1b} = -9.9 Hz), 3.73 (dt, 1H, *H5*, ³*J*_{4,5} = 9.6 Hz, ³*J*_{5,6a} = 5.2 Hz), 3.63 (dd, 1H, *H6a*, ³*J*_{5,6a} = 5.2 Hz, ²*J*_{6a,6b} = -11.0 Hz), 3.43 (dd, 1H, *H6b*, ²*J*_{6a,6b} = -10.7 Hz), 3.42 (d, 1H, *H3*, ³*J*_{3,4} = 9.6 Hz).

¹³C{¹H}-NMR: 96.8 (C1), 79.6 (C2), 74.5 (C4), 74.4 (C3), 69.5 (C5), 66.6 (C6).

²⁹Si{¹H}-NMR: 20.9, 14.4.

5.6 (Di-*tert*-butyl)silylen-Ester von Zuckersäuren

5.6.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Umsetzung der Zuckersäurelactonen

Das Zuckersäurelacton (0.22 g, 1.5 mmol bei Pentonsäuren / 0.27 g, 1.5 mmol bei Hexonsäuren) wird soweit möglich bei 0 ° in 10 mL DMF gelöst. Unter Rühren wird langsam $t\text{Bu}_2\text{Si}(\text{OTf})_2$ (1.1 mL, 3.2 mmol) zugetropft und für weitere drei Stunden unter Eiskühlung gerührt.

5.6.2 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Umsetzung der Natriumsalze der Zuckersäuren

Das Zuckersäurelacton (0.22 g, 1.5 mmol bei Pentonsäuren / 0.27 g, 1.5 mmol bei Hexonsäuren) und NaOH Plättchen (0.060 g, 1.5 mmol) werden in 5 mL deionisiertem Wasser gelöst, 30 min gerührt und anschließend innerhalb von 48 h am Gefriertrockner getrocknet. Die darauffolgende Umsetzung des Natriumsalzes der Zuckersäure erfolgt unter Schlenkbedingungen. Nach teilweisem Lösen in DMF (10 mL) bei 0 °C wird langsam $t\text{Bu}_2\text{Si}(\text{OTf})_2$ (1.1 mL, 3.2 mmol) zugetropft und für drei Stunden gerührt.

5.6.3 Umsetzung mit D-Ribonsäure- γ -lacton im Molverhältnis 1:2

$\text{Si}_2t\text{Bu}_4(\text{OH})(\text{D-Rib1A4/2,3;5H}_{-3})$ (56):

$^1\text{H-NMR}$: 4.90–4.88 (m, 2H, H_2 und H_3), 4.73 (m, 1H, H_4), 4.44 (dd, 1H, H_{5a} , $^3J_{4,5a} = 4.0$ Hz, $^2J_{5a,5b} = -11.4$ Hz), 4.37 (dd, 1H, H_{5b} , $^3J_{4,5b} = 3.1$ Hz, $^2J_{5a,5b} = -11.4$ Hz).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$: 174.0 (C1), 85.2 (C4), 75.6 (C2), 73.9 (C3), 65.9 (C5).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$: 23.5, -3.3.

5.6.4 Umsetzung mit Na[Rib1A1H₋₁] im Molverhältnis 1:2

Si^tBu₂(D-Rib1A2,4;3,5H₋₄) (57):

¹³C{¹H}-NMR: 171.2 (C1), 77.9 (C2), 75.0 (C3), 72.2 (C4), 68.6 (C5).

²⁹Si{¹H}-NMR: -6.2, -6.6.

5.6.5 Umsetzung mit D-Arabinonsäure-γ-lacton im Molverhältnis 1:2

Si^tBu₂(D-Ara1A4/3,5H₋₂) (58):

¹³C{¹H}-NMR: 171.9 (C1), 79.5 (C3), 76.0 (C4), 72.1 (C2), 66.1 (C5).

²⁹Si{¹H}-NMR: -3.4.

5.6.6 Umsetzung mit Na[Ara1A1H₋₁] im Molverhältnis 1:2

Beim langsamen Einengen der Lösung unter Feinvakuum kristallisiert Si₂tBu₄(D-Ara1A2,4;3,5H₋₄)·DMF (**59**) in Form farbloser Stäbchen.

Si₂tBu₄(D-Ara1A2,4;3,5H₋₄)·DMF (59):

¹H-NMR: 4.86 (d, 1H, H2, ³J_{2,3} = 6.8 Hz), 4.56–4.47 (m, 2H, H4 und H5a), 4.14–4.10 (m, 1H, H4), 4.10–4.06 (m, 1H, H5a), 3.95–3.89 (m, 1H, H3), 3.76–3.71 (m, 1H, H5b).

¹³C{¹H}-NMR: 172.4 (C1), 75.4 (C2), 74.6 (C3), 69.0 (C4), 67.1 (C5).

²⁹Si{¹H}-NMR: -7.3, -7.5.

Ausbeute: 68 %.

5.6.7 Umsetzung mit D-Xylonsäure- γ -lacton oder Na[Xyl1A1H₋₁] im Molverhältnis 1:2

Nach fast vollständigem Entfernen des Lösungsmittels im Feinvakuum kristallisiert Si₂tBu₄(OH)(D-Xyl1A4/2;3,5H₋₃) (**60**) aus dem Ansatz mit Na[Xyl1AH₋₁] innerhalb von drei Monaten bei 4 °.

Si₂tBu₄(OH)(D-Xyl1A4/2;3,5H₋₃) (60**):**

¹³C{¹H}-NMR: 173.0 (C1), 77.0 (C2), 76.2 (C4), 76.1 (C3), 61.9 (C5).

²⁹Si{¹H}-NMR: -3.6, -7.1.

Ausbeute: 71 %.

5.6.8 Umsetzung mit D-Gluconsäure- δ -lacton im Molverhältnis 1:2

Si₂tBu₄(D-Glc1A5/2,3;4,6H₋₄) (**61**) kristallisiert innerhalb von sieben Tagen aus der Reaktionslösung. Die Ausbeute beträgt < 1 %. Außer einer Röntgenstrukturanalyse war somit keine Analytik möglich.

5.6.9 Umsetzung mit Na[Glc1A1H₋₁] im Molverhältnis 1:2

Si₂tBu₄(D-Glc1A2,4;3,5H₋₄) (62**):**

¹³C{¹H}-NMR: 173.7 (C1), 76.3, 73.1, 72.7, 72.6, 62.9.

²⁹Si{¹H}-NMR: -5.3, -5.5.

5.6.10 Umsetzung mit D-Mannonsäure- γ -lacton im Molverhältnis 1:2

Si₂tBu₄(D-Man1A4/2,3;5,6H₄) (63):

¹H-NMR: 5.09 (d, 1H, H2, ³J_{2,3} = 5.8 Hz), 4.97 (dd, 1H, H3, ³J_{2,3} = 5.7 Hz, ³J_{3,4} = 4.0 Hz), 4.75 (dd, 1H, H4, ³J_{3,4} = 4.0 Hz, ³J_{4,5} = 6.1 Hz), 4.53 (dt, 1H, H5, ³J_{4,5} = ³J_{5,6a} = 6.2 Hz, ³J_{5,6b} = 9.0 Hz), 4.13 (dd, 1H, H6a, ³J_{5,6a} = 6.3 Hz, ²J_{6a,6b} = -9.3 Hz), 3.81 (t, 1H, H6b, ³J_{5,6b} = 9.2 Hz, ²J_{6a,6b} = -9.2 Hz).

¹³C{¹H}-NMR: 174.1 (C1), 81.8 (C4), 75.6 (C3), 74.8 (C2), 72.1 (C5), 66.7 (C6).

²⁹Si{¹H}-NMR: 23.6, 17.8.

5.6.11 Umsetzung mit L-Gulonsäure- γ -lacton im Molverhältnis 1:2

Si₂tBu₄(L-Gul1A4/2,3;5,6H₄) (64):

¹H-NMR: 5.05 (d, 1H, H2, ³J_{2,3} = 6.2 Hz), 4.92 (dd, 1H, H3, ³J_{2,3} = 6.1 Hz, ³J_{3,4} = 4.4 Hz), 4.58 (dd, 1H, H4, ³J_{3,4} = 4.3 Hz, ³J_{4,5} = 8.1 Hz), 4.38 (dt, 1H, H5, ³J_{4,5} = ³J_{5,6b} = 8.7 Hz, ³J_{5,6a} = 6.3 Hz), 4.25 (dd, 1H, H6a, ³J_{5,6a} = 6.5 Hz, ²J_{6a,6b} = -9.5 Hz), 3.84 (t, 1H, H6b, ³J_{5,6b} = 9.3 Hz, ²J_{6a,6b} = -9.3 Hz).

¹³C{¹H}-NMR: 174.5 (C1), 83.2 (C4), 75.5 (C5), 75.2 (C3), 75.0 (C2), 65.9 (C6).

²⁹Si{¹H}-NMR: 23.8, 19.4.

5.6.12 Umsetzung mit D-Galactonsäure- γ -lacton im Molverhältnis 1:2

Si₂tBu₄(D-Gal1A4/5,6H₂) (65):

¹H-NMR: 5.30 (d, 1H, H2, ³J_{2,3} = 8.8 Hz), 4.51 (t, 1H, H3, ³J_{2,3} = ³J_{3,4} = 8.7 Hz), 4.38 (ddd, 1H, H5, ³J_{4,5} = 3.6 Hz, ³J_{5,6a} = 6.3 Hz, ³J_{5,6b} = 9.7 Hz), 4.23 (dd, 1H, H4, ³J_{3,4} = 8.3 Hz, ³J_{4,5} = 4.2 Hz), 4.17 (dd, 1H, H6a, ³J_{5,6a} = 6.5 Hz, ²J_{6a,6b} = -9.3 Hz), 3.80 (t, 1H, H6b, ³J_{5,6b} = 9.5 Hz, ²J_{6a,6b} = -9.5 Hz).

¹³C{¹H}-NMR: 172.6 (C1), 80.8 (C4), 77.0 (C2), 74.3 (C3), 73.7 (C5), 65.3 (C6).

²⁹Si{¹H}-NMR: 18.4.

5.6.13 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Umsetzung der Weinsäuren

Die jeweilige Weinsäure (0.23 g, 1.5 mmol) wird bei 0 °C unter Rühren im Stickstoffstrom in 10 mL DMF gelöst. Das eingesetzte Monohydrat der *meso*-Weinsäure wird zuvor in möglichst wenig Wasser vollständig gelöst und für mindestens 48 h am Gefriertrockner komplett entwässert. $t\text{Bu}_2\text{Si}(\text{OTf})_2$ (0.48 mL, 1.5 mmol oder 1.0 mL, 3.0 mmol) wird darauf langsam zugetropft und die farblose Lösung für weitere drei Stunden bei 0 °C gerührt.

5.6.14 Umsetzung mit D-,L- und *rac*-Weinsäure im Molverhältnis 1:1

Sowohl das langsame teilweise Entfernen des Lösungsmittels, als auch das vollständige Trocknen und Wiederauflösen des farblosen Produktes in Dichlormethan oder DMF führt stets zur Kristallisation von $\text{Si}_2t\text{Bu}_4(\text{Tart1,2;3,4H}_{-4})$, siehe 5.6.15.

$\text{Si}t\text{Bu}_2(\text{D-Tart1,2H}_{-2})$ (66a), $\text{Si}t\text{Bu}_2(\text{L-Tart1,2H}_{-2})$ (66b) und $\text{Si}t\text{Bu}_2(\text{rac-Tart1,2H}_{-2})$ (66c):

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: 172.4 (C4), 171.3 (C1), 78.2 (C2), 71.0 (C3).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR: 17.0.

5.6.15 Umsetzung mit D-,L- und *rac*-Weinsäure im Molverhältnis 1:2

Mit D- und L-Weinsäure erhält man innerhalb von sieben Tagen durch Lagerung einer um etwa 2 mL eingeeengten Reaktionslösung bei 4 °C Kristalle von $\text{Si}_2t\text{Bu}_4(\text{D-Tart1,2;3,4H}_{-4})$ (**67a**) und $\text{Si}_2t\text{Bu}_4(\text{L-Tart1,2;3,4H}_{-4})$ (**67b**).

Mit L-Weinsäure können zudem innerhalb von drei Wochen aus der Reaktionslösung bei Raumtemperatur große farblose Nadeln von $\text{Si}_2t\text{Bu}_4(\text{L-Tart1,2;3,4H}_{-4})$ (**70c**) erhalten werden.

Die Reaktionslösung der Umsetzung mit *rac*-Weinsäure wird zunächst per Kälte-destillation vollständig vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand anschließend in 15 mL DMF erneut gelöst. Lagerung bei 4 °C ergibt Kristalle von $\text{Si}_2t\text{Bu}_4(\text{rac-Tart1,2;3,4H}_{-4})$ (**70d**) innerhalb von 48 Stunden.

Si₂tBu₄(D-Tart1,2;3,4H₋₄) (67a), Si₂tBu₄(L-Tart1,2;3,4H₋₄) (67b und 67c) und Si₂tBu₄(rac-Tart1,2;3,4H₋₄) (67d):

¹³C{¹H}-NMR: 170.5 (C1/C4), 75.4 (C2/C3).

²⁹Si{¹H}-NMR: 15.8.

Ausbeute (67a): 63 %.

Ausbeute (67b): 68 %.

Ausbeute (67c): 74 %.

Ausbeute (67d): 57 %.

5.6.16 Umsetzung mit *meso*-Weinsäure im Molverhältnis 1:1

Si₂tBu₂(*meso*-TartH₋₂) (68):

¹³C{¹H}-NMR: 171.8 (C4), 170.7 (C1), 78.5 (C2), 72.0 (C3).

²⁹Si{¹H}-NMR: 16.9.

5.6.17 Umsetzung mit *meso*-Weinsäure im Molverhältnis 1:2

Das Lösungsmittel wird zunächst per Kälte­destillation fast komplett entfernt, der Rückstand dann wiederum in DMF (12 mL) gelöst. Farblose Nadeln von Si₂tBu₄(*meso*-Tart1,3;2,4H₋₄) (**69**) erhält man innerhalb von 48 Stunden bei 4 °C.

Si₂tBu₄(*meso*-Tart1,3;2,4H₋₄) (69):

¹³C{¹H}-NMR: 169.6 (C1/C4), 77.1 (C2/C3).

²⁹Si{¹H}-NMR: 16.4.

Pulverdiffraktogramm: im Anhang, Seite 191.

Ausbeute: 84 %.

5.7 (Di-*tert*-butyl)silylen-Ester von Zuckeralkoholen

5.7.1 Umsetzung mit Erythritol im Molverhältnis 1:1

Erythritol (0.18 g, 1.5 mmol) wird bei 0 °C unter Rühren soweit möglich in 10 mL DMF gelöst. Daraufhin wird langsam $t\text{Bu}_2\text{Si}(\text{OTf})_2$ (0.48 mL, 1.5 mmol) zugetropft und die farblose Lösung für weitere drei Stunden bei 0 °C gerührt, wobei ein farbloser Niederschlag ausfällt. Umkristallisation aus DCM ergibt Kristalle von $\text{Si}_2t\text{Bu}_4(\text{Eryt1,3;2,4H}_{-4})$ (**71**), siehe 5.7.2.

$\text{Si}t\text{Bu}_2(\text{Eryt1,3H}_{-2})$ (70**):**

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: 80.3 (C3), 68.8 (C1), 66.7 (C2), 64.3 (C4).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR: -8.6.

5.7.2 Umsetzung mit Erythritol im Molverhältnis 1:2

Erythritol (0.18 g, 1.5 mmol) wird bei 0 °C unter Rühren soweit möglich in 10 mL DMF gelöst. Während der anschließenden langsamen Zugabe von $t\text{Bu}_2\text{Si}(\text{OTf})_2$ (1.0 mL, 3.0 mmol) beginnt farbloser Niederschlag aus der hellgelben Reaktionslösung auszufallen. Nach weiteren drei Stunden Rühren bei 0 °C wird das Lösungsmittel per Kälte-destillation komplett entfernt. Umkristallisation aus DCM oder DMF ergibt Kristalle von $\text{Si}_2t\text{Bu}_4(\text{Eryt1,3;2,4H}_{-4})$ (**71**).

$\text{Si}_2t\text{Bu}_4(\text{Eryt1,3;2,4H}_{-4})$ (71**):**

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: 73.6 (C2/C3), 68.6 (C1/C4).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR: -7.4.

Ausbeute: 81 %.

5.7.3 Umsetzung mit L-Threitol im Molverhältnis 1:1

L-Threitol (0.18 g, 1.5 mmol) wird unter Rühren bei 0 °C in 10 mL DMF weitgehend gelöst und $t\text{Bu}_2\text{Si}(\text{OTf})_2$ (0.48 mL, 1.5 mmol) zugetropft. Nach dreistündigem Rühren unter Eiskühlung wird das Lösungsmittel per Kälte destillation vollständig entfernt. Umkristallisation des Rückstandes aus DCM ergibt farblose Kristalle von $\text{Si}_2t\text{Bu}_4(\text{L-Thre1,3;2,4H}_4)$ (**75**), siehe 5.7.4.

$\text{Si}t\text{Bu}_2(\text{L-Thre2,3H}_2)$ (**72**):

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: 79.1 (C2/C3), 64.7 (C1/C4).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR: 17.0.

$\text{Si}t\text{Bu}_2(\text{L-Thre1,3H}_2)$ (**73**):

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: 77.1 (C3), 70.1 (C1), 68.1 (C2), 63.8 (C4).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR: -7.3.

5.7.4 Umsetzung mit L-Threitol im Molverhältnis 1:2

L-Threitol (0.18 g, 1.5 mmol) wird unter Rühren bei 0 °C in 10 mL DMF weitgehend gelöst. Daraufhin wird langsam $t\text{Bu}_2\text{Si}(\text{OTf})_2$ (1.0 mL, 3.0 mmol) zugetropft und für weitere drei Stunden unter Eiskühlung gerührt wobei langsam farbloser Feststoff auszufallen beginnt. Nach Entfernen des Lösungsmittels durch eine Kälte destillation wird der Rückstand aus DMF oder DCM umkristallisiert. Man erhält innerhalb von zwei Tagen bei 4 °C Kristalle von $\text{Si}_2t\text{Bu}_4(\text{L-Thre1,3;2,4H}_4)$ (**75**).

$\text{Si}_2t\text{Bu}_4(\text{L-Thre1,2;3,4H}_4)$ (**74**):

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: 76.0 (C2/C3), 65.7 (C1/C4).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR: 17.7.

$\text{Si}_2t\text{Bu}_4(\text{L-Thre1,3;2,4H}_4)$ (**75**):

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: 77.8 (C2/C3), 68.5 (C1/C4).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR: -5.1.

Ausbeute: 65 %.

5.7.5 Umsetzung mit D-Mannitol im Molverhältnis 1:2

D-Mannitol (0.18 mg, 1.0 mmol) wird unter Rühren bei 0 °C in DMF gelöst, langsam $t\text{Bu}_2\text{Si}(\text{OTf})_2$ (0.66 mL, 2.0 mmol) zugetropft und für weitere drei Stunden unter Eiskühlung gerührt.

$\text{Si}_2t\text{Bu}_4(\text{D-Mann2,4;3,5H}_4)$ (76):

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: 76.2 (C2/C5), 69.7 (C3/C4), 64.6 (C1/C6).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR: -7.7.

5.7.6 Umsetzung mit D-Mannitol im Molverhältnis 1:3

D-Mannitol (0.18 mg, 1.0 mmol) wird unter Rühren bei 0 °C in DMF gelöst und langsam $t\text{Bu}_2\text{Si}(\text{OTf})_2$ (1.0 mL, 3.0 mmol) zugetropft, wobei langsam farbloser Feststoff ausfällt. Nach weiteren drei Stunden Rühren unter Eiskühlung wird das DMF per Kälteedestillation vollständig entfernt und der verbleibende Rückstand in DCM aufgenommen. Kristalle von $\text{Si}_3t\text{Bu}_6(\text{D-Mann1,2;3,4;5,6H}_6)$ (**77**) erhält man innerhalb einer Woche bei 4 °C.

$\text{Si}_3t\text{Bu}_6(\text{D-Mann1,2;3,4;5,6H}_6)$ (77):

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: 80.1 (C2/C5), 76.3 (C3/C4), 66.3 (C1/C6).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR: 17.9, 18.1.

Ausbeute: 31 %.

5.8 (Di-*tert*-butyl)silylen-Ester von *N*-Acetylneuraminsäure

Zu einer Suspension von *N*-Acetylneuraminsäure (320 mg, 1.0 mmol) in DMF wird langsam bei 0 °C $t\text{Bu}_2\text{Si}(\text{OTf})_2$ (0.33 mL, 1.0 mmol / 0.65 mL, 2.0 mmol oder 1.0 mL, 3.0 mmol) zugetropft und für weitere drei Stunden unter Eiskühlung gerührt.

5.8.1 Umsetzung mit *N*-Acetylneuraminsäure im Molverhältnis 1:1

$\text{Si}t\text{Bu}_2(\text{NeuNAc7,9H}_{-2}\text{-}\kappa^2\text{O}^{7,9})$ (78):

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: 173.5 (C10), 170.8 (C1), 94.8 (C2), 75.6 (C7), 69.1 (C6), 68.3 (C9), 67.0 (C4), 64.3 (C8), 53.2 (C5), 39.2 (C3), 22.2 (C11).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR: -8.5.

5.8.2 Umsetzung mit *N*-Acetylneuraminsäure im Molverhältnis 1:2

$\text{Si}_2t\text{Bu}_4(\text{NeuNAc1,2,7,9H}_{-4}\text{-}1\kappa^2\text{O}^{1,2}\text{:}2\kappa^2\text{O}^{7,9})$ (79):

^1H -NMR: 4.21 (t, 1H, $H5$, $^3J_{4,5} = ^3J_{5,6} = 9.8$ Hz), 4.09–4.14 (m, 1H, $H6$), 3.96–4.03 (m, 1H, $H4$), 3.90–3.86 (m, 1H, $H9a$), 3.80–3.87 (m, 1H, $H7$), 3.68–3.65 (m, 2H, $H8$ und $H9b$), 2.14–1.86 (m, 2H, $H3a$ und $H3b$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: 172.1 (C10), 168.6 (C1), 99.6 (C2), 76.0 (C7), 71.7 (C6), 68.8 (C9), 66.5 (C4), 64.7 (C8), 52.3 (C5), 40.6 (C3), 22.7 (C11).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR: 14.1, -8.6.

5.8.3 Umsetzung mit *N*-Acetylneuraminsäure im Molverhältnis 1:3

Si₃tBu₆(NeuNAc_{1,2,4,5,7,9}H-₆1κ²O^{1,2}:2κO⁴,2κN⁵:3κ²O^{7,9}) (80):

¹H-NMR: 4.65 (dd, 1H, *H*4, ³*J*_{3,4} = 6.9 Hz, ³*J*_{4,5} = 9.3 Hz), 4.36 (dd, 1H, *H*5, ³*J*_{4,5} = ³*J*_{5,6} = 9.9 Hz), 4.22 (d, 1H, *H*6, ³*J*_{6,7} = 10.4 Hz), 3.93 (dd, 1H, *H*9a, ³*J*_{8,9a} = 3.5 Hz, ²*J*_{9a,9b} = -9.2 Hz), 3.86 (d, 1H, *H*7, ³*J*_{7,8} = 8.8 Hz), 3.70–3.59 (m, 2H, *H*8 und *H*9b), 2.23–2.18 (m, 1H, *H*3).

¹³C{¹H}-NMR: 170.5 (C10), 167.8 (C1), 99.0 (C2), 75.7 (C7), 72.0 (C4), 71.6 (C6), 68.6 (C9), 64.6 (C8), 51.1 (C5), 41.1 (C3), 22.7 (C11).

²⁹Si{¹H}-NMR: 18.4, -5.1, -8.6.

6 Anhang

6.1 Projektionen der Elementarzellen

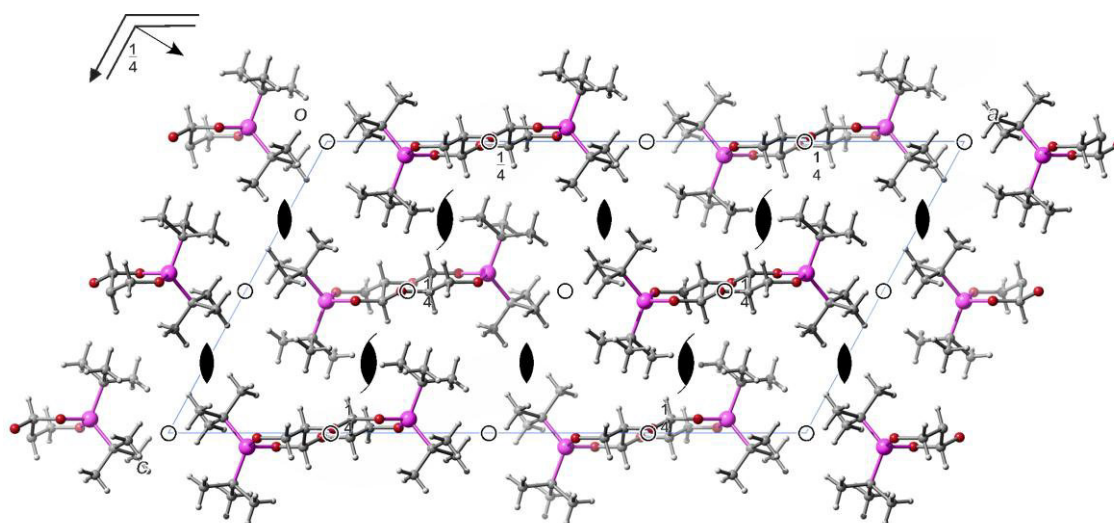


Abbildung 6.1: Die Kristallstruktur von (1*S*,6*S*,8*R*,13*R*)-*Si,Si,Si',Si'*-3,3,10,10-Tetra-*tert*-butyl-2,4,7,9,11,14-hexaoxa-3,10-disila-tricyclo[4.8.0.0^{8,13}]tetradecan (**1**) in der monoklinen Raumgruppe *C*2/*c* mit Blickrichtung entlang [0–10]. Atome: Kohlenstoff (grau), Wasserstoff (weiß), Sauerstoff (rot) und Silicium (pink).

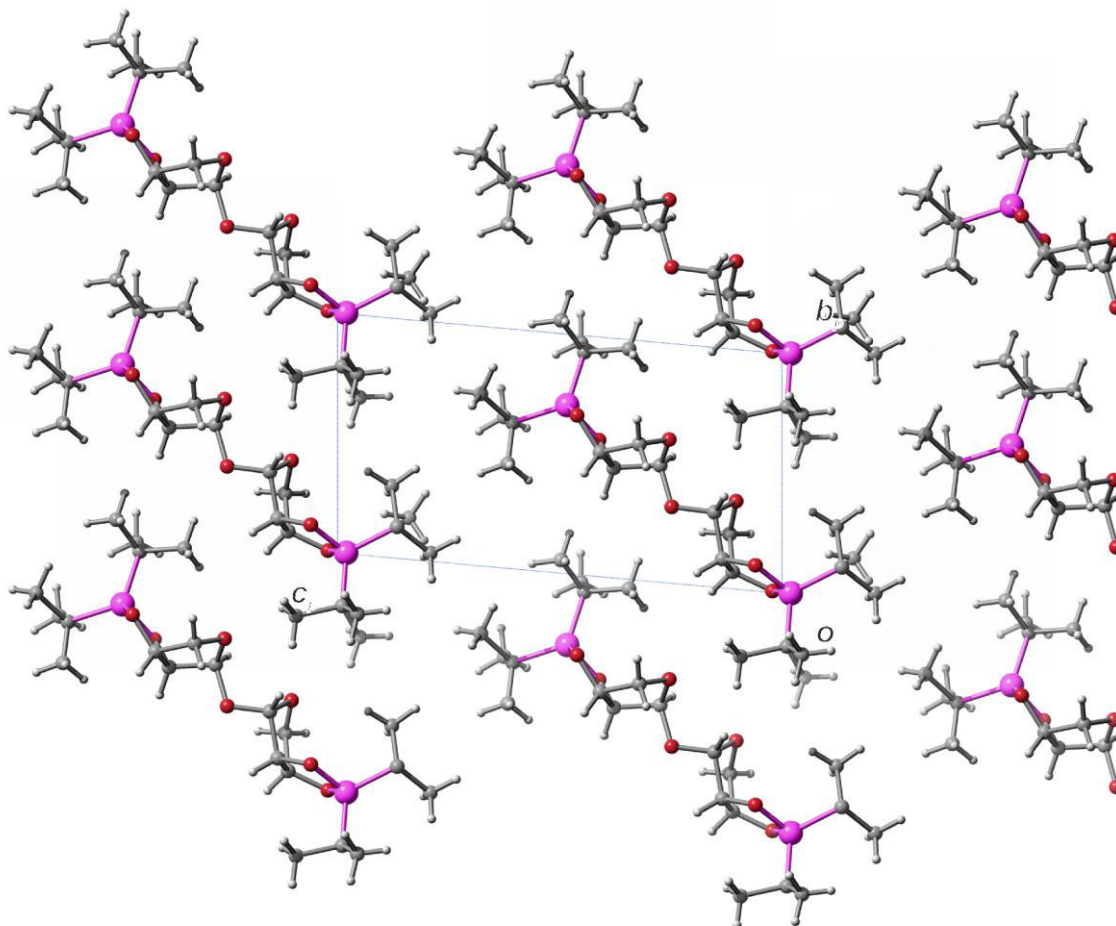


Abbildung 6.2: Die Kristallstruktur von $\text{Si}_2\text{tBu}_4(\beta\text{-D-Eryf}_{2,3}\text{H-2-(1}\leftrightarrow\text{1')-}\beta\text{-D-Eryf}_{2,3}\text{H-2})$ (**2**) in der triklinen Raumgruppe $P1$ mit Blickrichtung entlang $[-100]$. Atome: Kohlenstoff (grau), Wasserstoff (weiß), Sauerstoff (rot) und Silicium (pink).

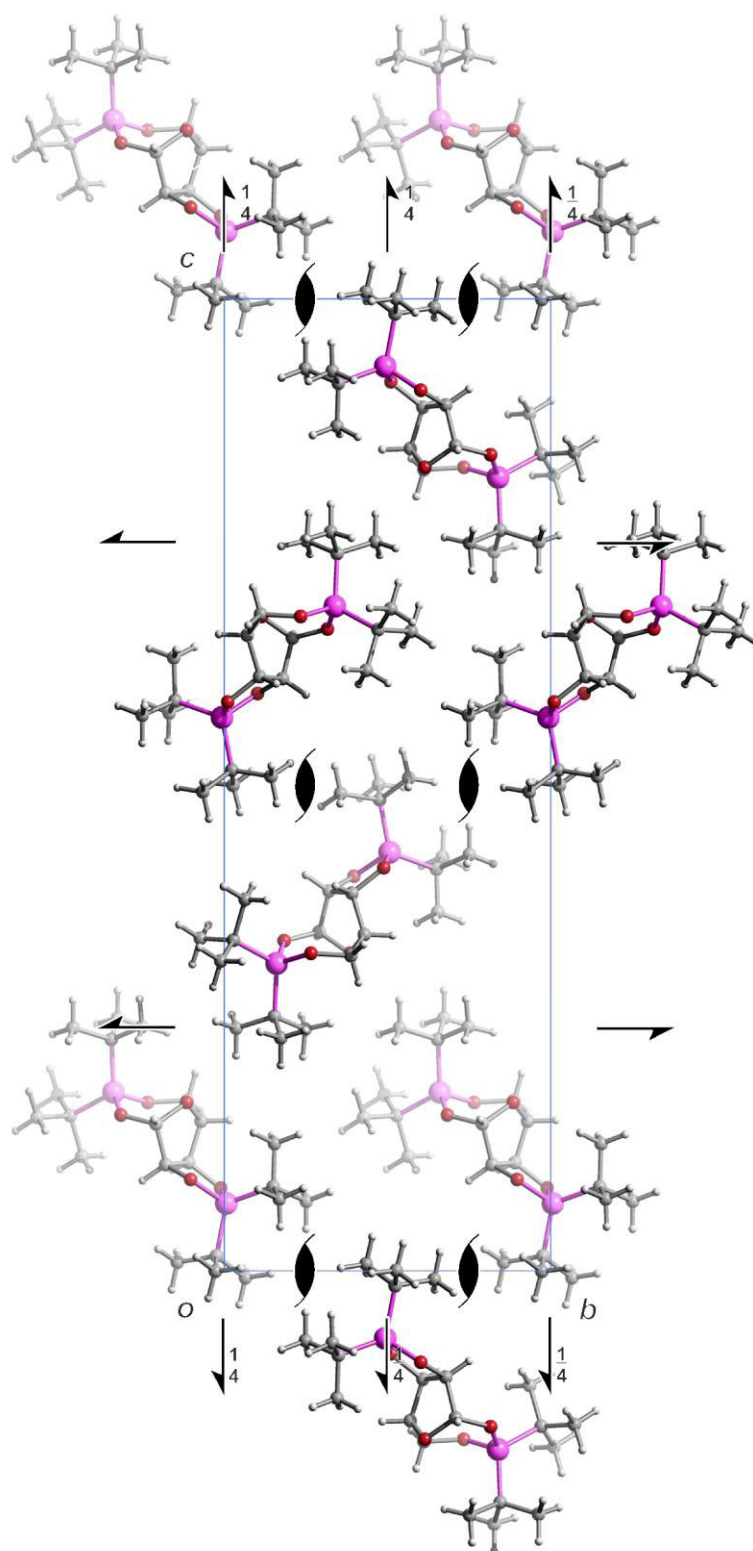


Abbildung 6.3: Die Kristallstruktur von $\text{Si}_2\text{tBu}_4(\beta\text{-D-Ribf1,5;2,3H-4})$ (**7**) in der orthorhombischen Raumgruppe $P2_12_12_1$ mit Blickrichtung entlang $[-100]$. Atome: Kohlenstoff (grau), Wasserstoff (weiß), Sauerstoff (rot) und Silicium (pink).

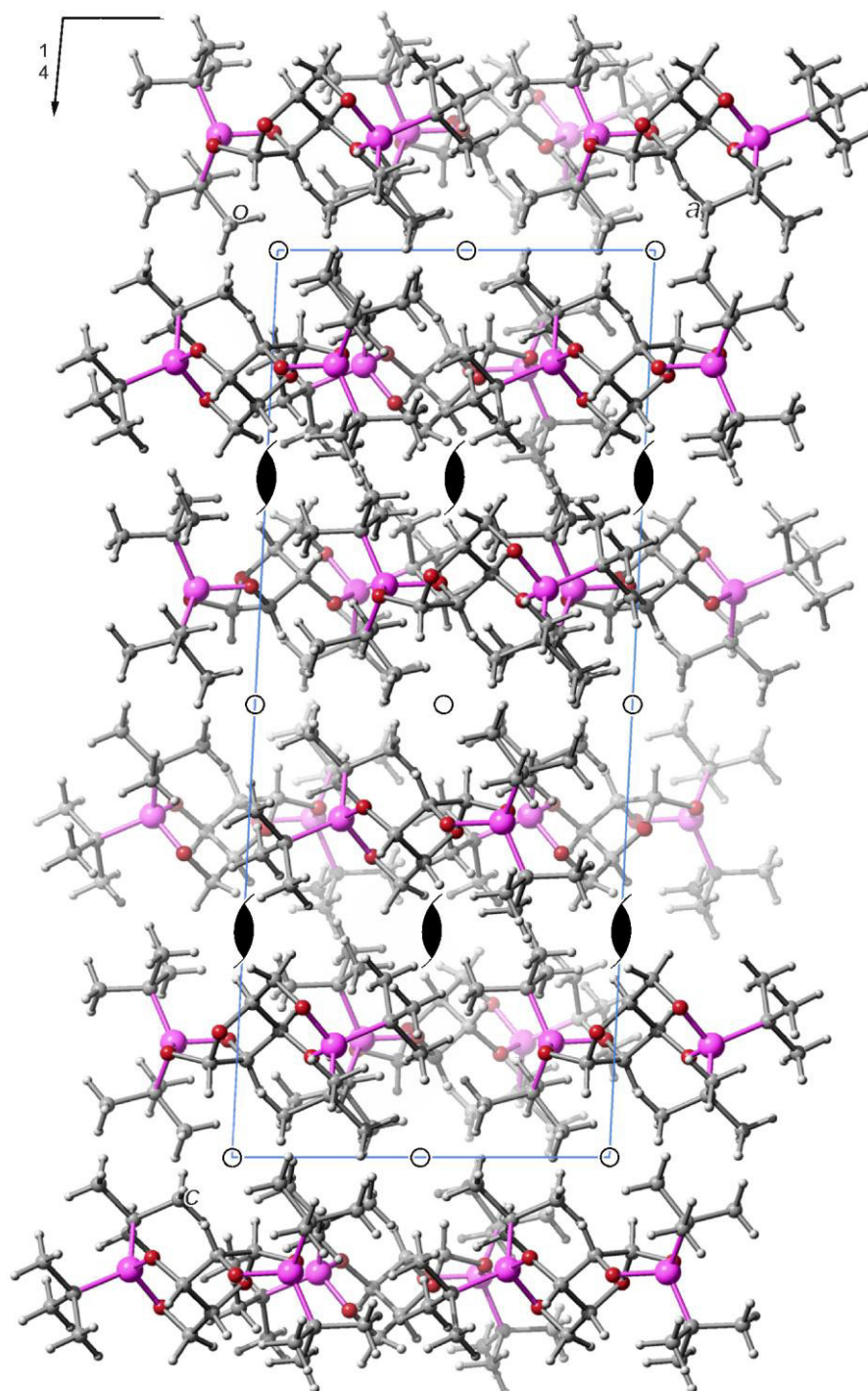


Abbildung 6.4: Die Kristallstruktur von $\text{Si}_2\text{fBu}_4(\alpha\text{-rac-Xylf1,2;3,5H-4})$ (**15b**) in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit Blickrichtung entlang $[0-10]$. Atome: Kohlenstoff (grau), Wasserstoff (weiß), Sauerstoff (rot) und Silicium (pink).

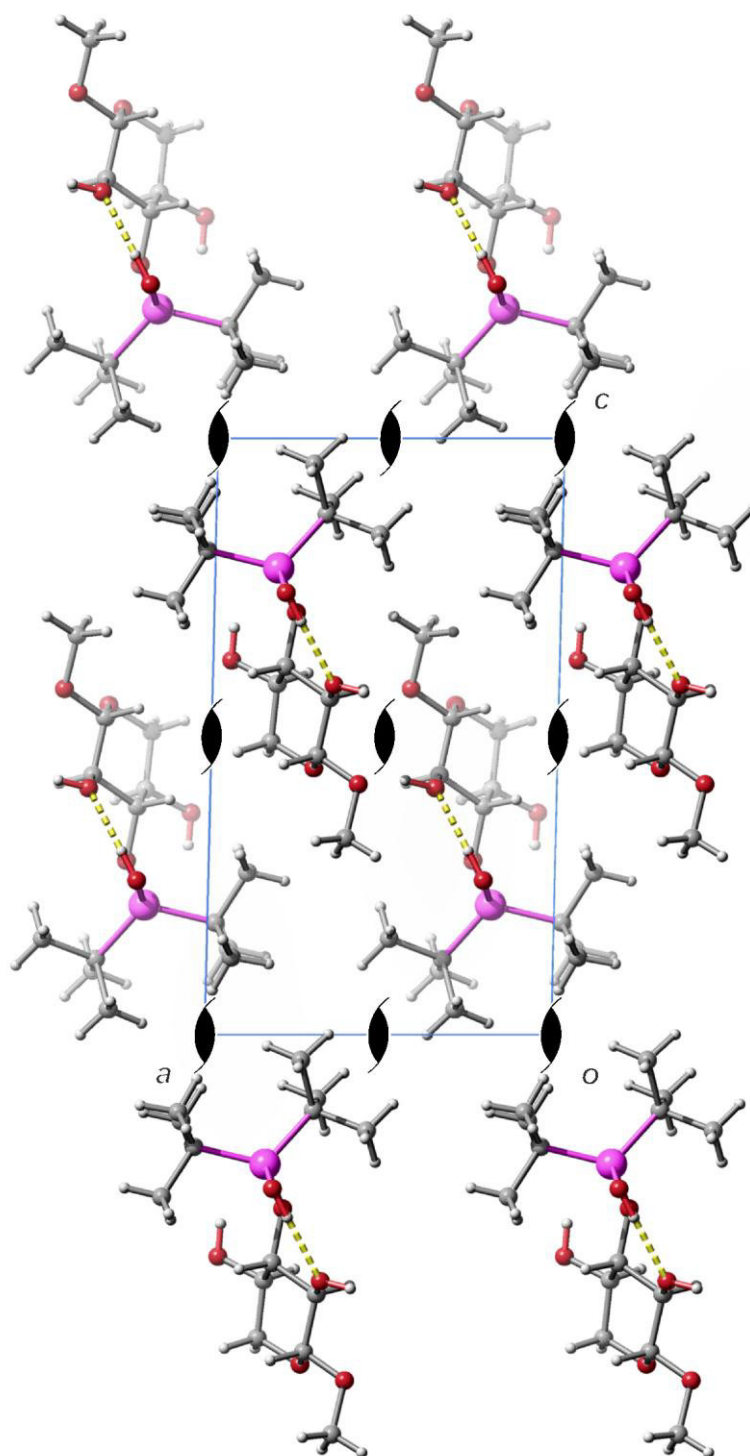


Abbildung 6.5: Die Kristallstruktur von $\text{Si}(\text{Bu}_2(\text{OH}))(\text{Me-}\beta\text{-D-Xylp3H-1})$ (**16**) in der monoklinen Raumgruppe $P2_1$ mit Blickrichtung entlang $[0-10]$. Atome: Kohlenstoff (grau), Wasserstoff (weiß), Sauerstoff (rot) und Silicium (pink).

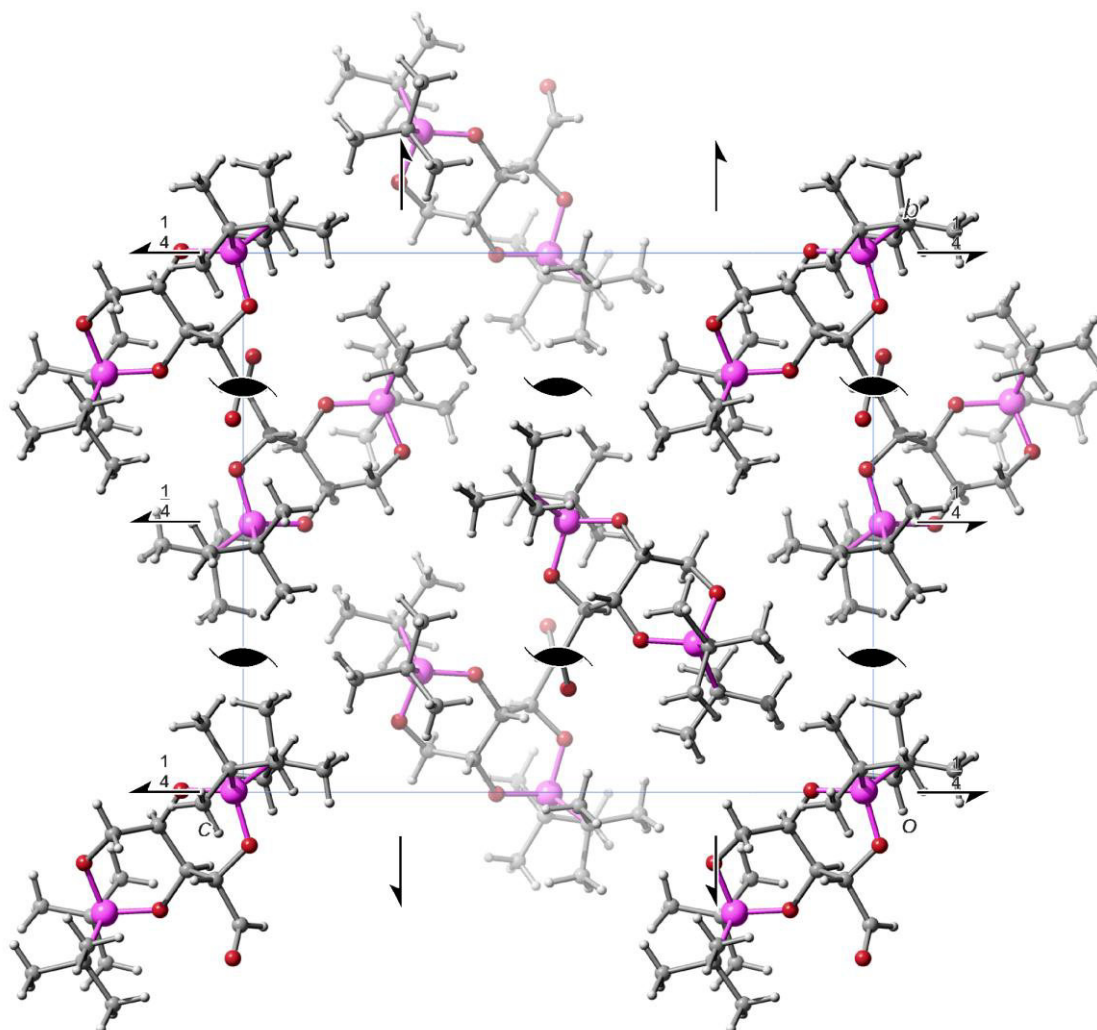


Abbildung 6.6: Die Kristallstruktur von $\text{Si}_2\text{tBu}_4(\text{p-Lyx}\alpha_{2,4;3,5}\text{H-4})$ (**18**) in der orthorhombischen Raumgruppe $P2_12_12_1$ mit Blickrichtung entlang $[-100]$. Atome: Kohlenstoff (grau), Wasserstoff (weiß), Sauerstoff (rot) und Silicium (pink).

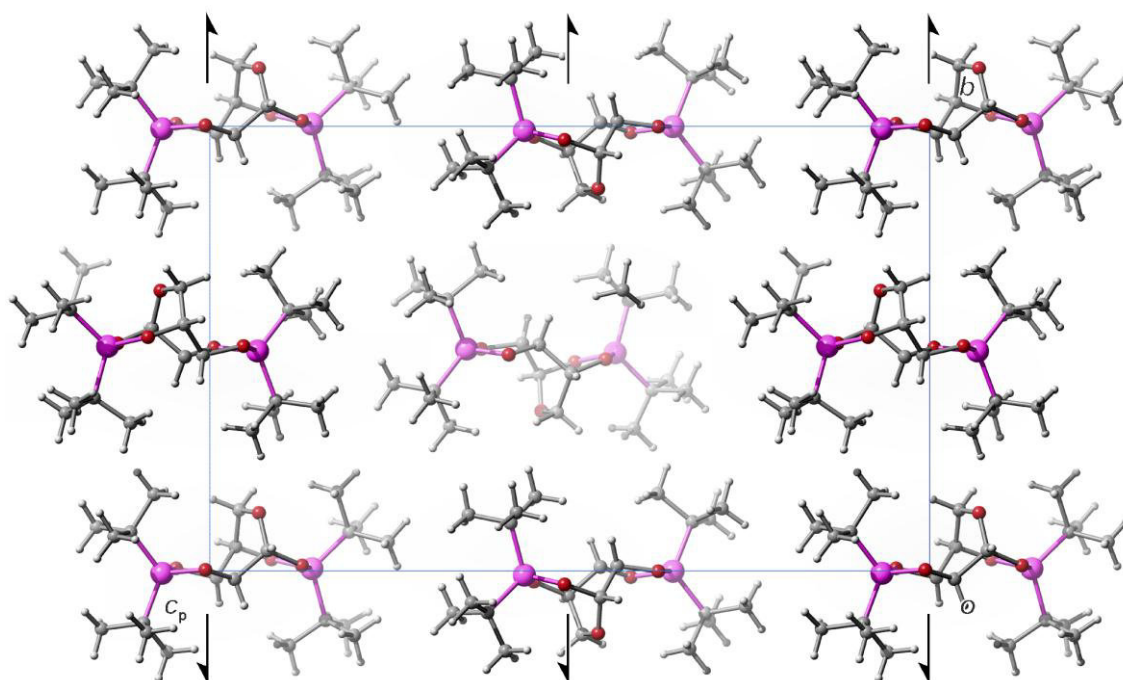


Abbildung 6.7: Die Kristallstruktur von $\text{Si}_2\text{tBu}_4(\alpha\text{-D-Lyxp1,4;2,3H-4})$ (**19**) in der monoklinen Raumgruppe $P2_1$ mit Blickrichtung entlang $[-100]$. Atome: Kohlenstoff (grau), Wasserstoff (weiß), Sauerstoff (rot) und Silicium (pink).

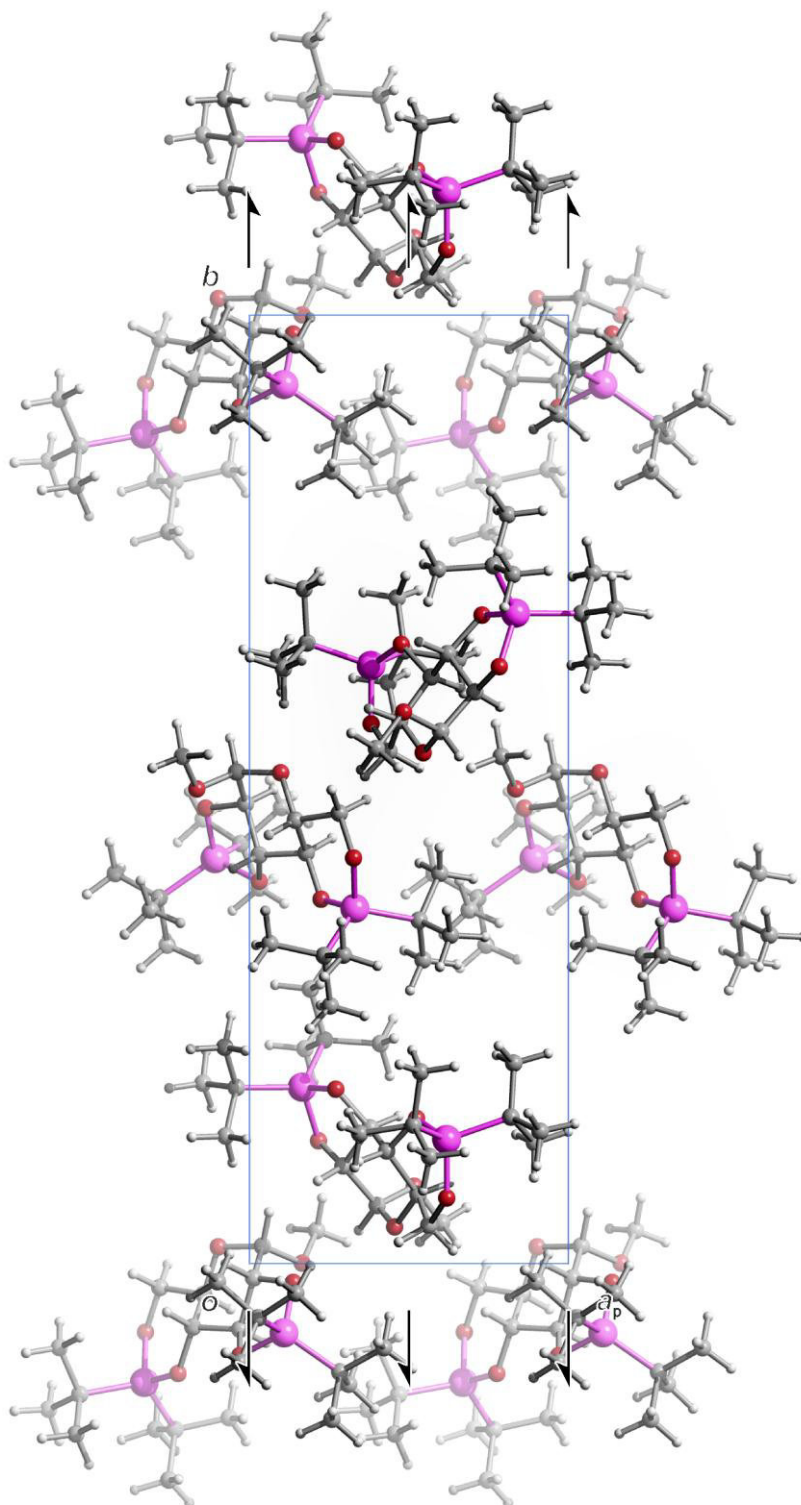


Abbildung 6.8: Die Kristallstruktur von $\text{Si}_2\text{tBu}_4(\text{Me-}\alpha\text{-D-Glcp2,3:4,6H-4})$ (**30**) in der monoklinen Raumgruppe $P2_1$ mit Blickrichtung entlang $[00-1]$. Atome: Kohlenstoff (grau), Wasserstoff (weiß), Sauerstoff (rot) und Silicium (pink).

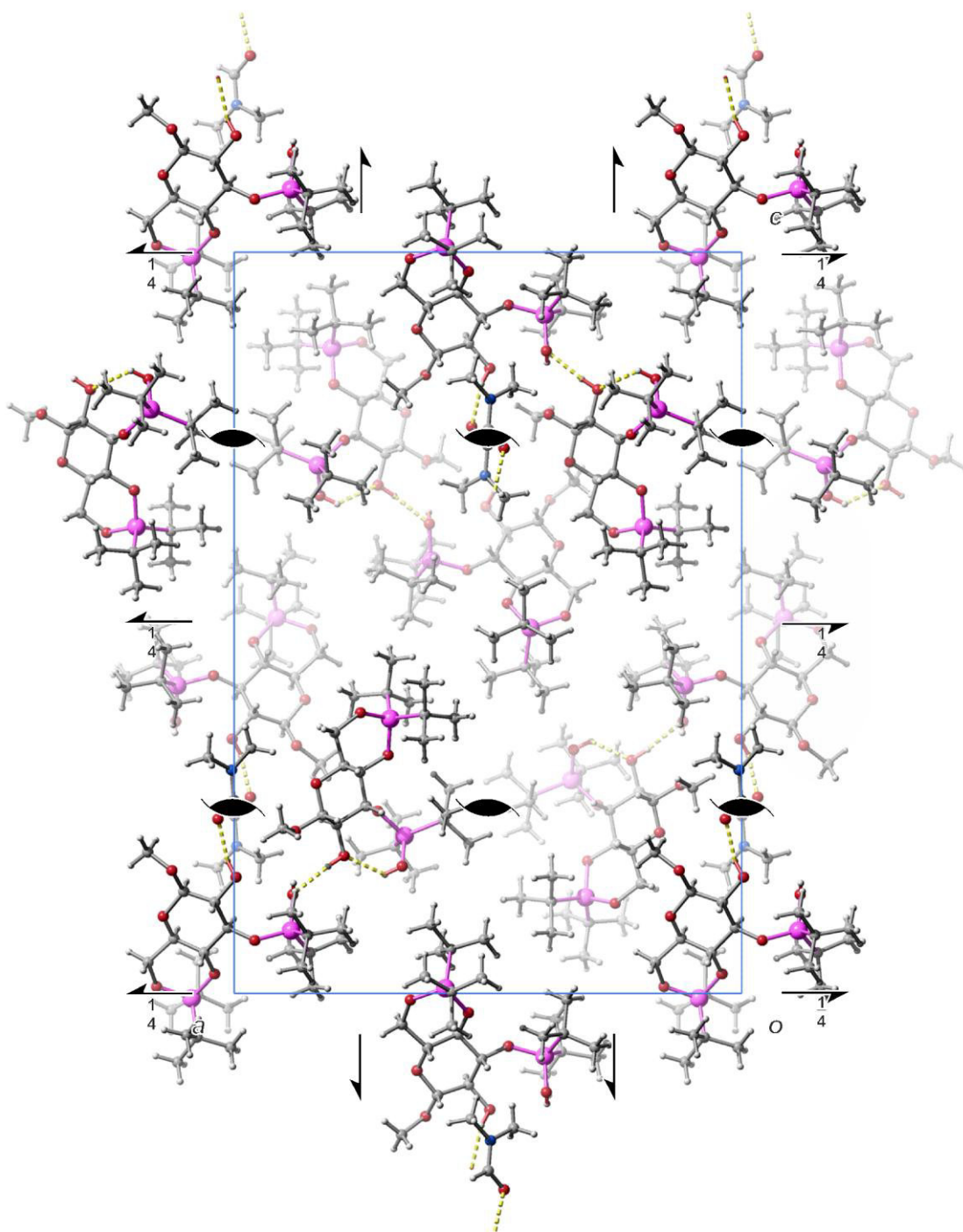


Abbildung 6.9 Die Kristallstruktur von $\text{Si}_2\text{tBu}_4(\text{OH})(\text{Me-}\beta\text{-D-Glcp3;4,6H-3})\cdot 0.5 \text{ DMF}$ (**31**) in der orthorhombischen Raumgruppe $P2_12_12_1$ mit Blickrichtung entlang $[0-10]$. Atome: Kohlenstoff (grau), Wasserstoff (weiß), Sauerstoff (rot) und Silicium (pink).

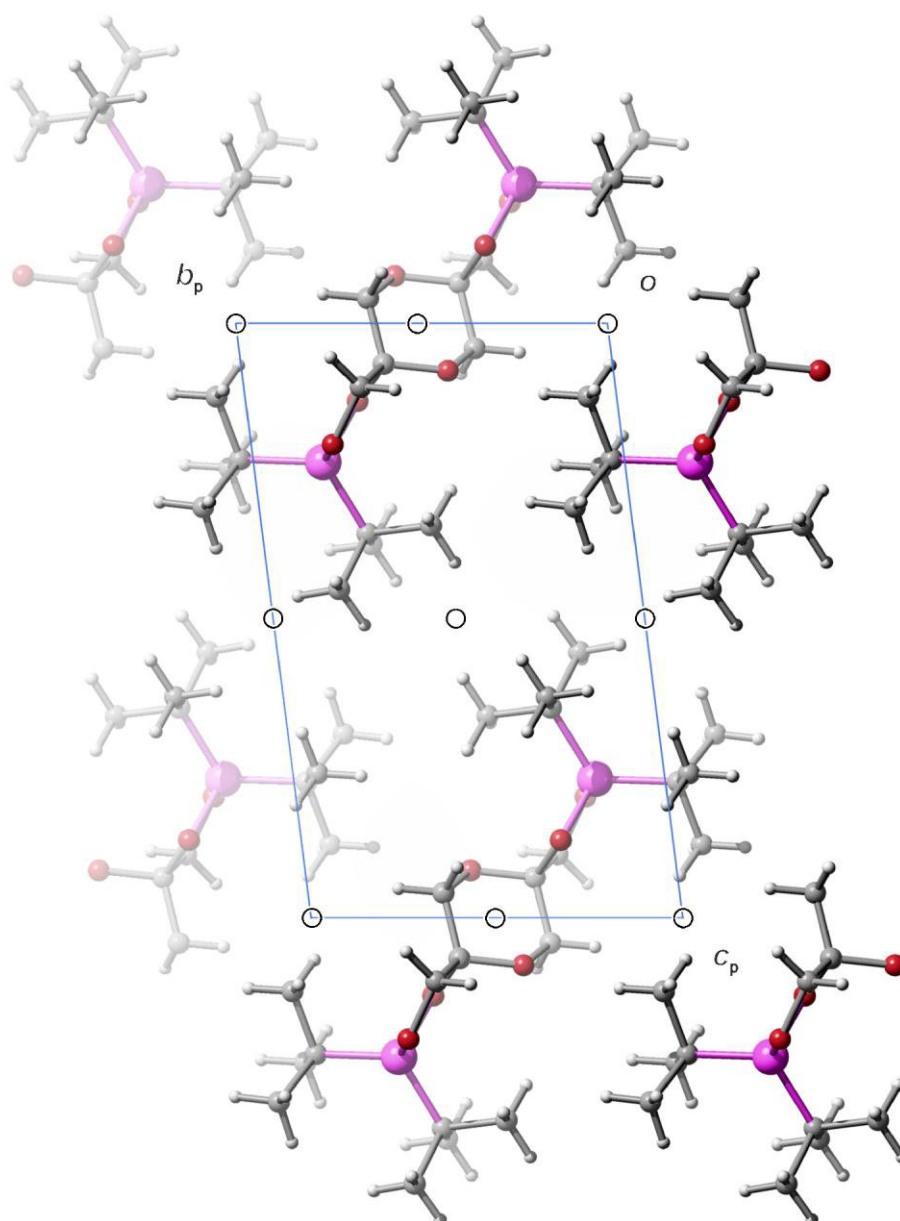


Abbildung 6.10: Die Kristallstruktur von (5*S*,8*R*)-*Si*,*Si*,*Si*,*Si*-2,2,10,10-Tetra-*tert*-butyl-1,3,6,9,11,13-hexoxa-2,10-disila-dispiro[4.2.4.2]tetradecan (**46**) in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit Blickrichtung entlang $[-100]$. Atome: Kohlenstoff (grau), Wasserstoff (weiß), Sauerstoff (rot) und Silicium (pink).

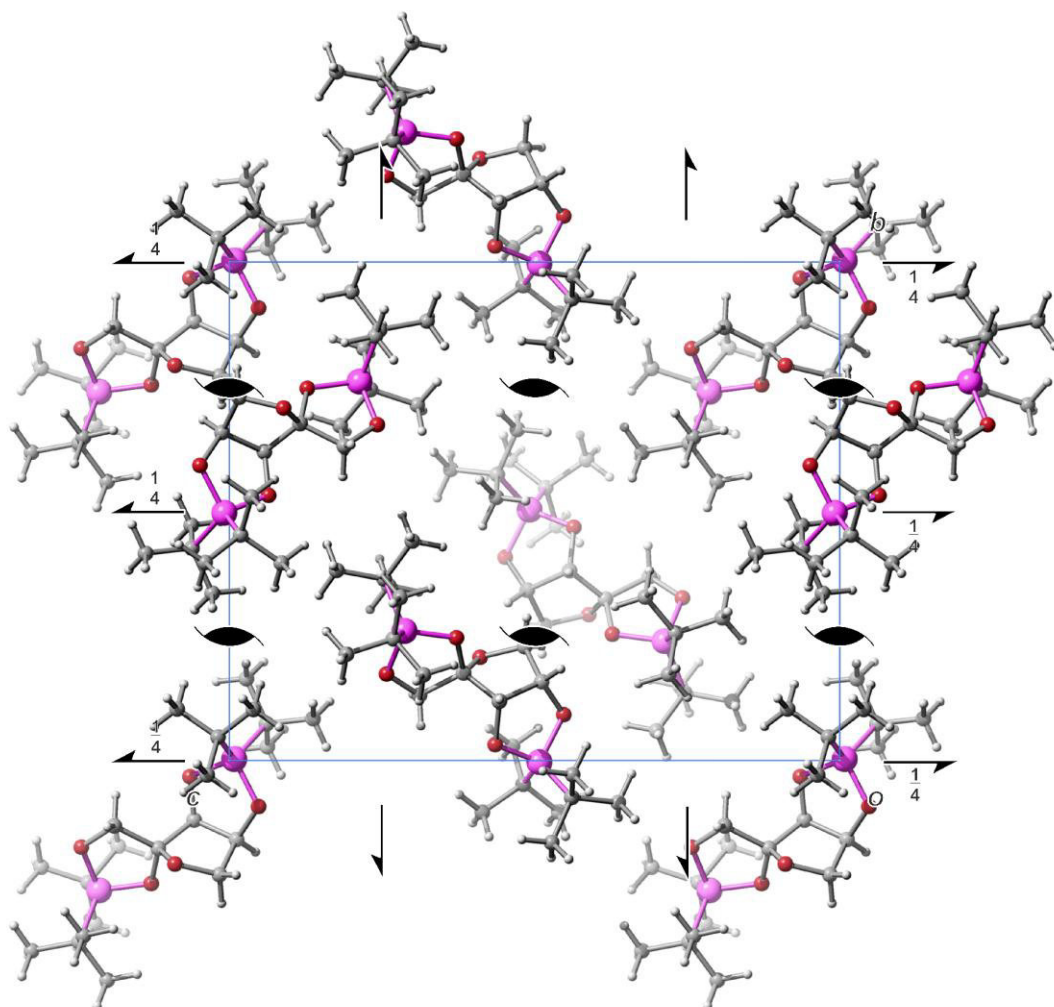


Abbildung 6.11: Die Kristallstruktur von $\text{Si}_2\text{fBu}_4(\beta\text{-L-Rul})_{1,2;3,4\text{H-4}}$ (**47**) in der orthorhombischen Raumgruppe $P2_12_12_1$ mit Blickrichtung entlang $[-100]$. Atome: Kohlenstoff (grau), Wasserstoff (weiß), Sauerstoff (rot) und Silicium (pink).

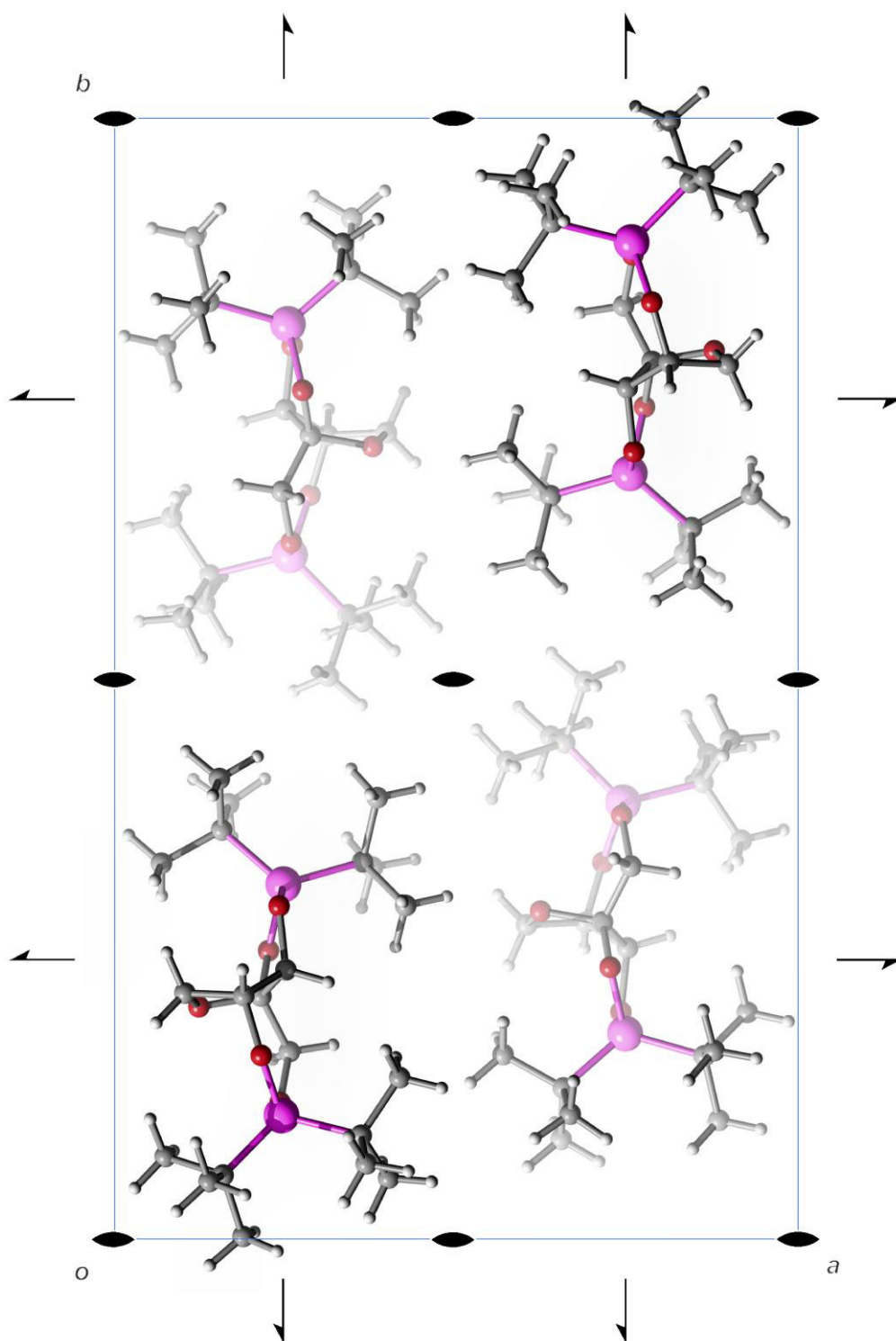


Abbildung 6.12: Die Kristallstruktur von $\text{Si}_2\text{tBu}_4(\beta\text{-D-Xulfl,4;2,3H-4})$ (**48**) in der orthorhombischen Raumgruppe $P2_12_12$ mit Blickrichtung entlang $[00-1]$. Atome: Kohlenstoff (grau), Wasserstoff (weiß), Sauerstoff (rot) und Silicium (pink).

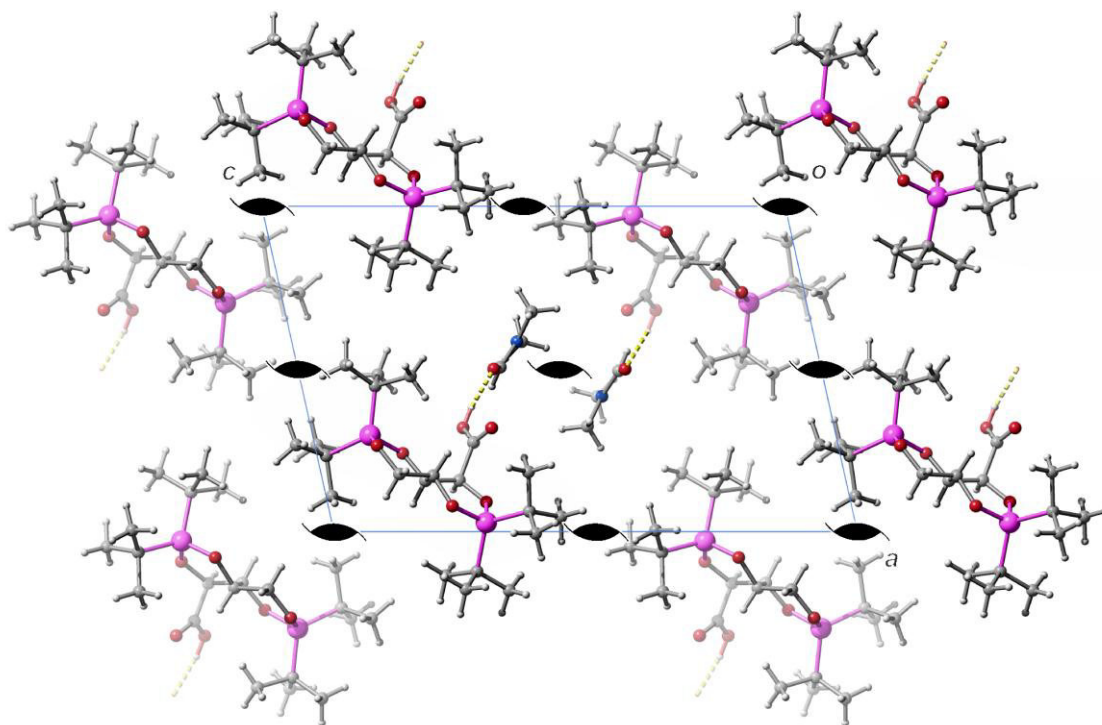


Abbildung 6.13: Die Kristallstruktur von $\text{Si}_2\text{tBu}_4(\text{D-Ara1A2,4;3,5H-4})\cdot\text{DMF}$ (**59**) in der monoklinen Raumgruppe $P2_1$ mit Blickrichtung entlang $[0-10]$. Atome: Kohlenstoff (grau), Wasserstoff (weiß), Sauerstoff (rot) und Silicium (pink).

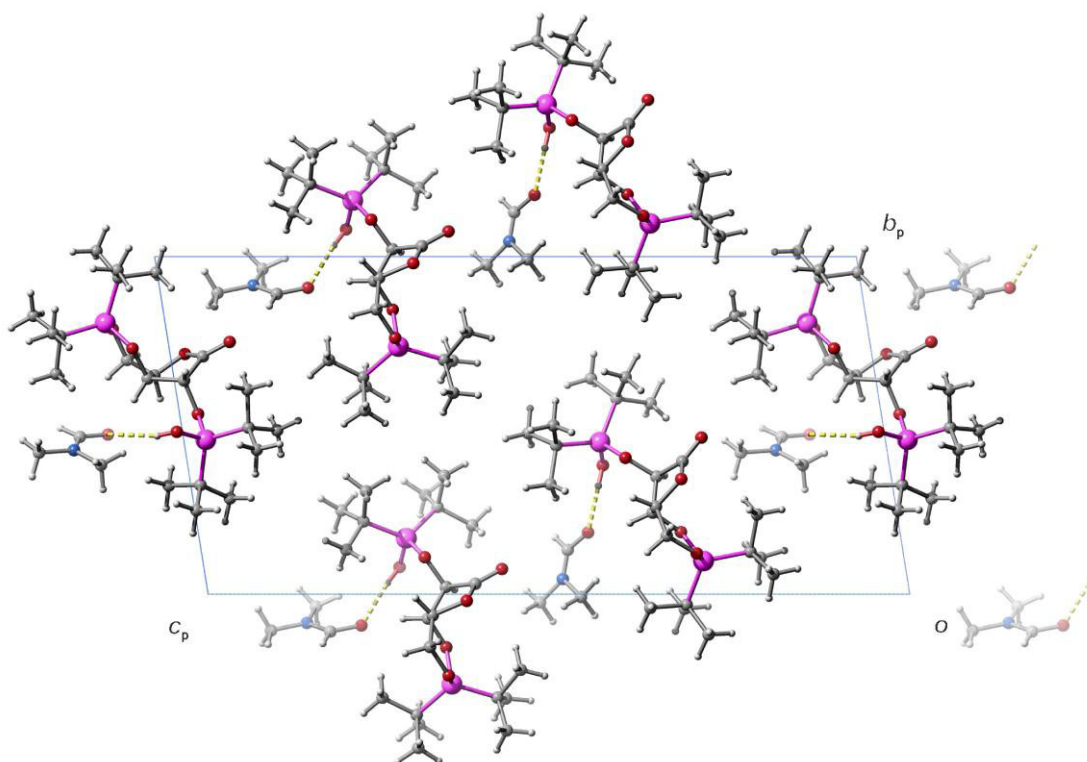


Abbildung 6.14: Die Kristallstruktur von $\text{Si}_2\text{tBu}_4(\text{OH})(\text{D-Xyl1A4/2;3,5H-3})\cdot\text{DMF}$ (**60**) in der triklinen Raumgruppe $P1$ mit Blickrichtung entlang $[-100]$. Atome: Kohlenstoff (grau), Wasserstoff (weiß), Sauerstoff (rot) und Silicium (pink).

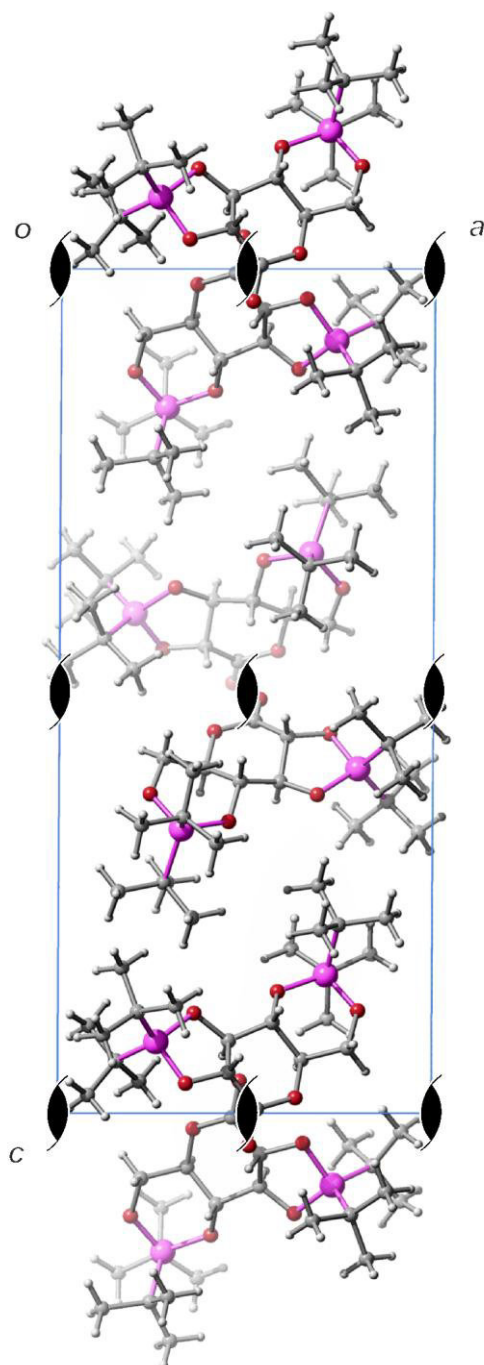


Abbildung 6.15: Die Kristallstruktur von $\text{Si}_2\text{tBu}_4(\text{D-Glc1A5/2,3;4,6H-4})$ (**61**) in der monoklinen Raumgruppe $P2_1$ mit Blickrichtung entlang $[0-10]$. Atome: Kohlenstoff (grau), Wasserstoff (weiß), Sauerstoff (rot) und Silicium (pink).

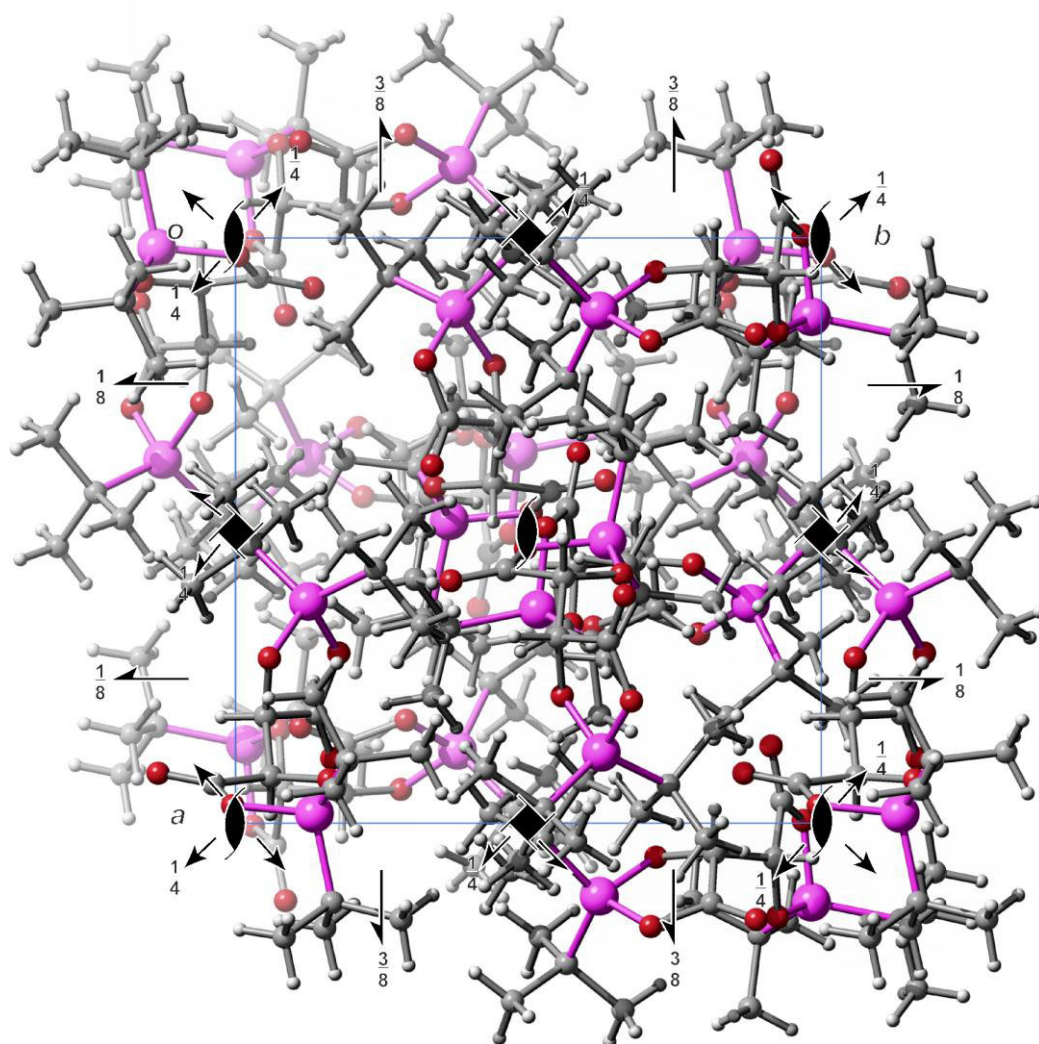


Abbildung 6.16: Die Kristallstruktur von $\text{Si}_2\text{tBu}_4(\text{L-Tart1,2;3,4H-4})$ (**67b**) in der tetragonalen Raumgruppe $P4_12_12$ mit Blickrichtung entlang $[00-1]$. Atome: Kohlenstoff (grau), Wasserstoff (weiß), Sauerstoff (rot) und Silicium (pink).

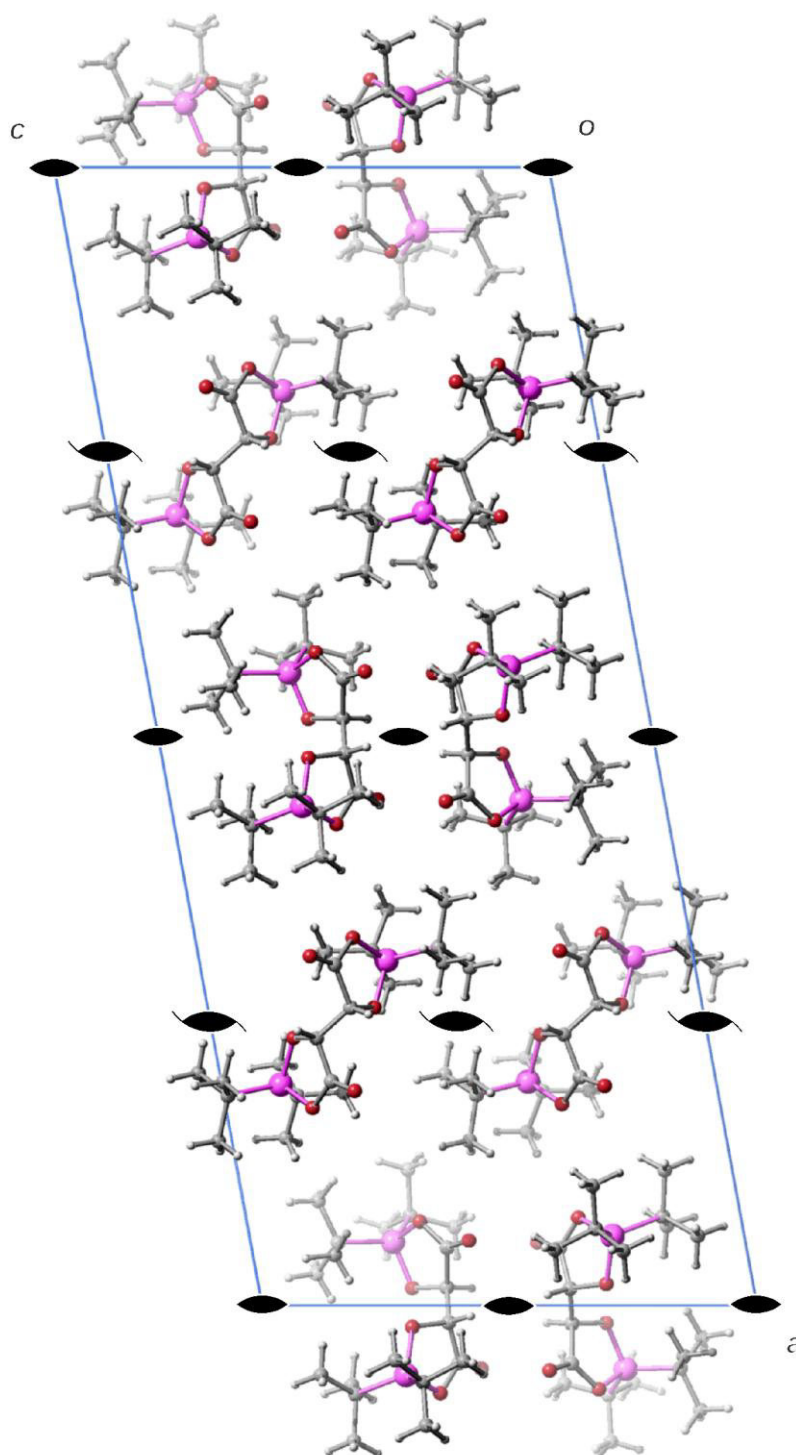


Abbildung 6.17: Die Kristallstruktur von $\text{Si}_2\text{tBu}_4(\text{L-Tart1,2;3,4H-4})$ (**67c**) in der monoklinen Raumgruppe C_2 mit Blickrichtung entlang $[0-10]$. Atome: Kohlenstoff (grau), Wasserstoff (weiß), Sauerstoff (rot) und Silicium (pink).

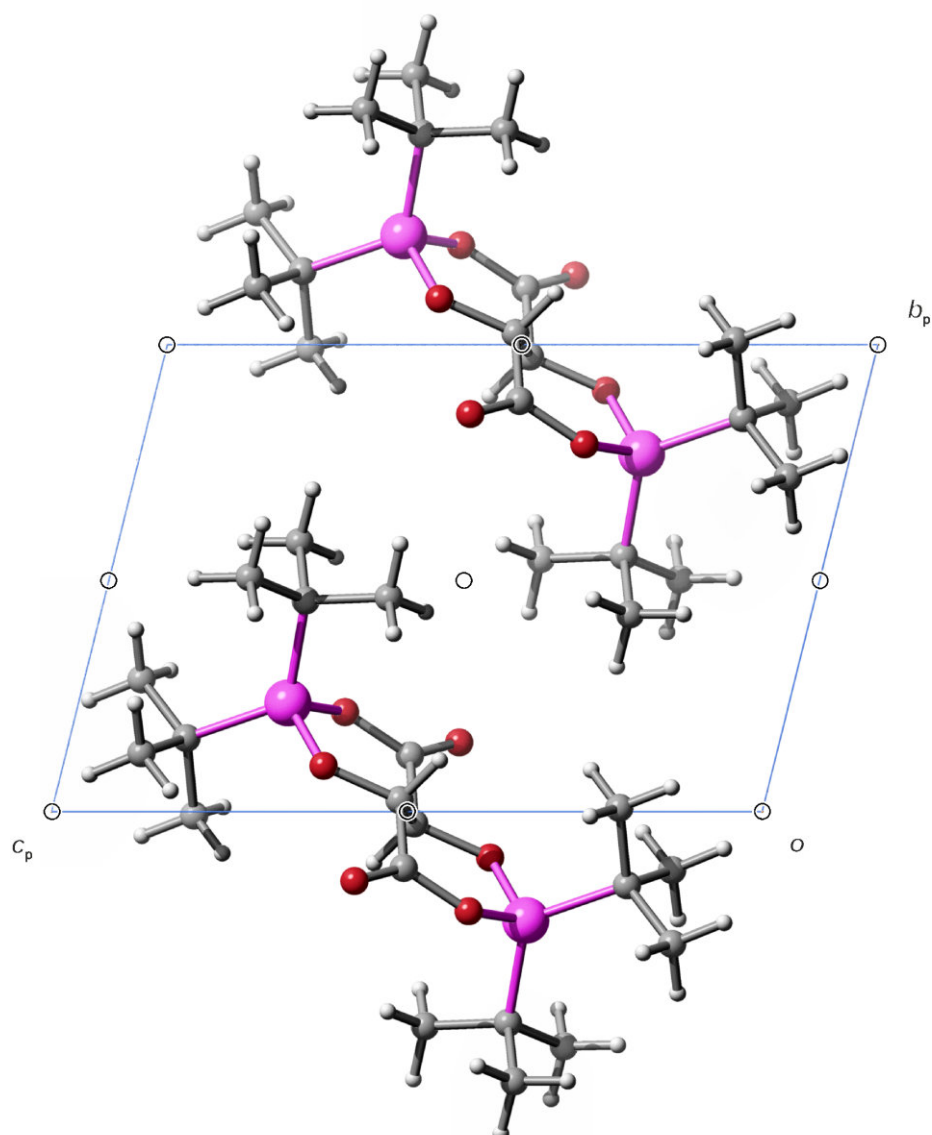


Abbildung 6.18: Die Kristallstruktur von $\text{Si}_2\text{tBu}_4(\text{meso-Tart1,3;2,4H-4})$ (**69**) in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit Blickrichtung entlang $[-100]$. Atome: Kohlenstoff (grau), Wasserstoff (weiß), Sauerstoff (rot) und Silicium (pink).

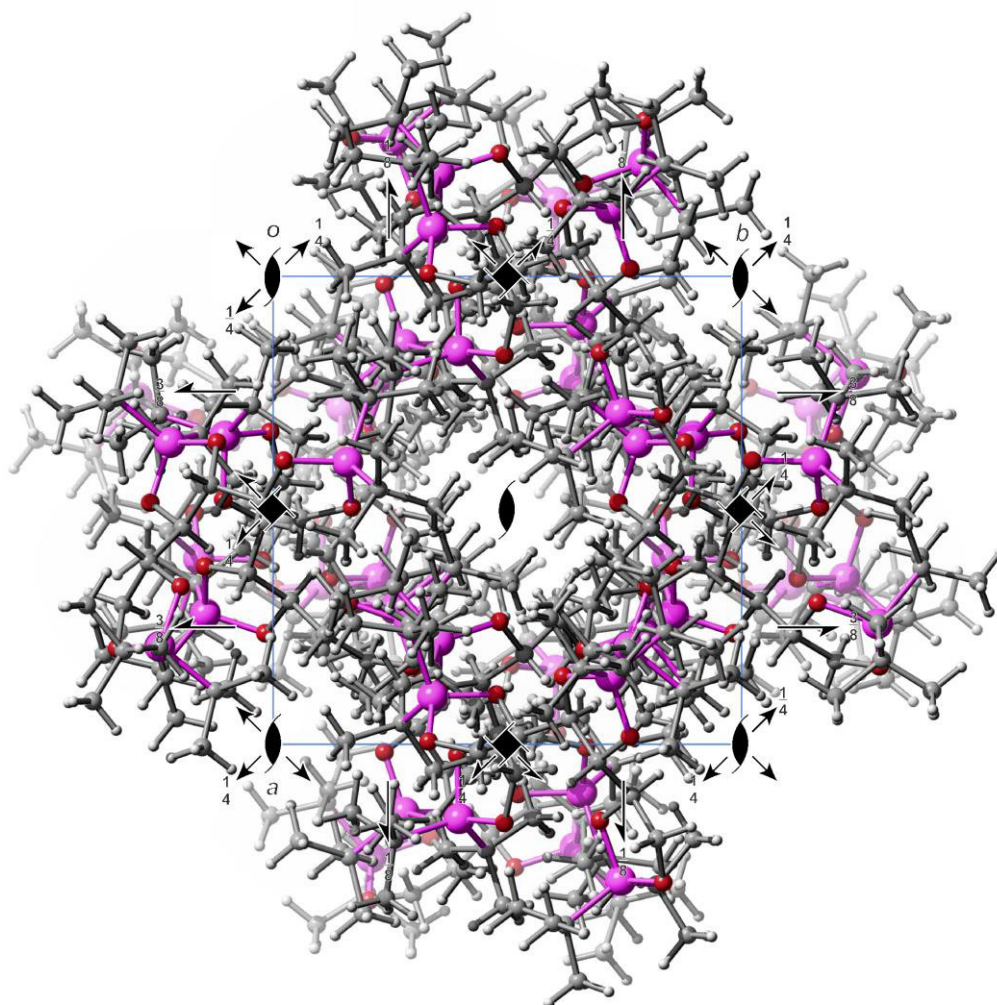


Abbildung 6.19: Die Kristallstruktur von $\text{Si}_3\text{tBu}_6(\text{D-Mann1,2;3,4;5,6H-6})$ (**77**) in der tetragonalen Raumgruppe $P4_32_12$ mit Blickrichtung entlang $[00-1]$. Atome: Kohlenstoff (grau), Wasserstoff (weiß), Sauerstoff (rot) und Silicium (pink).

6.2 Angaben zu den Kristallstrukturbestimmungen

Tabelle 6.1: Kristallographische Daten von (1*S*,6*S*,8*R*,13*R*)-*Si*,*Si*,*Si*',*Si*'-3,3,10,10-Tetra-*tert*-butyl-2,4,7,9,11,14-hexoxa-3,10-disila-tricyclo[4.8.0.0^{8,13}]tetradecan (1), Si₂tBu₄(β-D-Eryf2,3H₂-(1↔1'))-β-D-Eryf2,3H₂) (2) und Si₂tBu₄(β-D-Ribf1,5;2,3H₄) (7).

	1 (qn100)	2 (pn148)	7 (nn514)
Summenformel	C ₂₂ H ₄₄ O ₆ Si ₂	C ₂₄ H ₄₆ O ₇ Si ₂	C ₂₁ H ₄₂ O ₅ Si ₂
<i>M</i> _r /g mol ⁻¹	460.75	502.79	430.73
Kristallsystem	monoklin	triklin	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>C2/c</i>	<i>P1</i>	<i>P2₁2₁2₁</i>
<i>a</i> / Å	30.0798(8)	6.1997(5)	6.34930(10)
<i>b</i> / Å	6.2398(2)	8.1248(6)	11.5295(2)
<i>c</i> / Å	15.6495(4)	14.6648(11)	34.2842(7)
<i>α</i> / °	90	84.017(5)	90
<i>β</i> / °	118.541(2)	86.234(3)	90
<i>γ</i> / °	90	75.135(5)	90
<i>V</i> / Å ³	2580.33(13)	709.49(9)	2509.75(8)
<i>Z</i>	4	1	4
<i>ρ</i> / g cm ⁻³	1.186	1.177	1.140
<i>μ</i> / mm ⁻¹	0.170	0.162	0.167
Kristallgröße / mm	0.25 × 0.07 × 0.06	0.15 × 0.13 × 0.02	0.22 × 0.03 × 0.03
Temperatur / K	173(2)	293(2)	173(2)
Diffraktometer	KappaCCD	KappaCCD	KappaCCD
Strahlung	MoKα	MoKα	MoKα
Anode	Drehanode	Drehanode	Drehanode
Aufnahmeleistung / kW	3.025	3.025	3.025
<i>θ</i> -Bereich / °	3.35–27.49	3.40–27.55	3.26–25.02
Reflexe für Metrik	5583	2956	7798
Absorptionskorrektur	keine	keine	keine
Transmissionsfaktoren	–	–	–
Reflexe gemessen	10348	5910	15569
unabh. Reflexe	2941	5910	4443
<i>R</i> _{int}	0.0498	0.0000	0.0585
Mittelwert <i>σ</i> (<i>I</i>) / <i>I</i>	0.0368	0.1566	0.0588
Reflexe mit <i>I</i> ≥ 2 <i>σ</i> (<i>I</i>)	2358	3394	3648
<i>x</i> , <i>y</i> (Wichtung)	0.0696, 6.3328	0.1000, 0	0.0627, 0.9758
Verfeinerung	^a	^a	^a
Flack-Parameter	–	0.3(4)	–0.04(16)
Parameter	136	311	253
<i>restraints</i>	0	3	0
<i>R</i> (<i>F</i> _{obs})	0.0561	0.1648	0.0522
<i>R</i> _w (<i>F</i> ²)	0.1621	0.3891	0.1302
<i>S</i>	1.070	2.085	1.046
<i>shift/error</i> _{max}	0.001	0.186	0.001
max. Restdichte/e Å ⁻³	0.428	1.351	0.370
min. Restdichte/e Å ⁻³	–0.331	–0.624	–0.302

^a Die Lagen der an Kohlenstoff- und Sauerstoffatome gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet, wobei *U*_{iso} an das jeweilige Trägeratom gekoppelt ist.

Tabelle 6.2: Kristallographische Daten von $\text{Si}_2\text{fBu}_4(\alpha\text{-rac-Xylf1,2;3,5H}_{-4})$ (**15b**), $\text{Si}_2\text{fBu}_2(\text{OH})(\text{Me-}\beta\text{-D-Xylp3H}_{-1})$ (**16**) und $\text{Si}_2\text{fBu}_4(\text{D-Lyxa2,4;3,5H}_{-4})$ (**18**).

	15b (on138)	16 (qn124)	18 (nn420)
Summenformel	$\text{C}_{21}\text{H}_{42}\text{O}_5\text{Si}_2$	$\text{C}_{14}\text{H}_{30}\text{O}_6\text{Si}$	$\text{C}_{21}\text{H}_{42}\text{O}_5\text{Si}_2$
$M_r/\text{g mol}^{-1}$	430.73	322.47	430.73
Kristallsystem	monoklin	monoklin	orthorhombisch
Raumgruppe	$P2_1/c$	$P2_1$	$P2_12_12_1$
$a/\text{\AA}$	11.4577(2)	8.9200(2)	8.91360(10)
$b/\text{\AA}$	15.6307(4)	6.4479(2)	15.7204(2)
$c/\text{\AA}$	27.6231(7)	15.3628(5)	18.3682(2)
$\alpha/^\circ$	90	90	90
$\beta/^\circ$	92.8710(10)	91.323(2)	90
$\gamma/^\circ$	90	90	90
$V/\text{\AA}^3$	4940.9(2)	883.36(4)	2573.85(5)
Z	8	2	4
$\rho/\text{g cm}^{-3}$	1.158	1.212	1.112
μ/mm^{-1}	0.170	0.155	0.163
Kristallgröße / mm	$0.383 \times 0.350 \times 0.241$	$0.15 \times 0.09 \times 0.03$	$0.31 \times 0.16 \times 0.13$
Temperatur / K	173(2)	100(2)	200(2)
Diffraktometer	KappaCCD	KappaCCD	KappaCCD
Strahlung	MoK α	MoK α	MoK α
Anode	Drehanode	Drehanode	Drehanode
Aufnahmeleistung / kW	3.025	3.025	3.025
θ -Bereich / $^\circ$	3.06–27.50	3.43–27.55	3.18–27.45
Reflexe für Metrik	16643	4026	10552
Absorptionskorrektur	keine	keine	keine
Transmissionsfaktoren	–	–	–
Reflexe gemessen	35914	7519	20393
unabh. Reflexe	11264	4067	5884
R_{int}	0.0581	0.0307	0.0276
Mittelwert $\sigma(I)/I$	0.0598	0.0426	0.0227
Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$	6530	3579	5536
x, y (Wichtung)	0.1010, 2.7749	0.1043, 0.9023	0.0659, 0.4987
Verfeinerung	^a	^a	^a
Flack-Parameter	–	–0.1(2)	–0.02(10)
Parameter	505	191	265
restraints	0	1	0
$R(F_{\text{obs}})$	0.0686	0.0642	0.0376
$R_w(F^2)$	0.2087	0.1962	0.1090
S	1.047	1.072	1.078
shift/error _{max}	0.001	0.001	0.001
max. Restdichte/ e \AA^{-3}	0.919	0.853	0.390
min. Restdichte/ e \AA^{-3}	–0.483	–0.314	–0.212

^a Die Lagen der an Kohlenstoff- und Sauerstoffatome gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet, wobei U_{iso} an das jeweilige Trägeratom gekoppelt ist.

Tabelle 6.3: Kristallographische Daten von $\text{Si}_2\text{fBu}_4(\alpha\text{-D-Lyxp1,4;2,3H-4})$ (**19**), $\text{Si}_2\text{fBu}_4(\text{Me-}\alpha\text{-D-Glcp2,3;4,6H-4})$ (**30**) und $\text{Si}_2\text{fBu}_4(\text{OH})(\text{Me-}\beta\text{-D-Glcp3;4,6H-3})\cdot 0.5 \text{ DMF}$ (**31**).

	19 (pn158)	30 (qo070)	31 (qn165)
Summenformel	$\text{C}_{21}\text{H}_{42}\text{O}_5\text{Si}_2$	$\text{C}_{23}\text{H}_{46}\text{O}_6\text{Si}_2$	$\text{C}_{24.5}\text{H}_{51.5}\text{N}_{0.5}\text{O}_{7.5}\text{Si}_2$
$M_r/\text{g mol}^{-1}$	430.73	474.78	1058.68
Kristallsystem	monoklin	monoklin	orthorhombisch
Raumgruppe	$P2_1$	$P2_1$	$P2_12_12_1$
$a/\text{\AA}$	6.34110(10)	8.9645(12)	22.0326(4)
$b/\text{\AA}$	15.4657(2)	26.202(3)	8.8174(2)
$c/\text{\AA}$	25.1164(4)	11.9503(15)	32.2152(6)
$\alpha/^\circ$	90	90	90
$\beta/^\circ$	93.3350(10)	101.166(11)	90
$\gamma/^\circ$	90	90	90
$V/\text{\AA}^3$	2458.98(6)	2753.8(6)	6258.5(2)
Z	4	4	8
$\rho/\text{g cm}^{-3}$	1.163	1.145	1.124
μ/mm^{-1}	0.171	0.161	0.152
Kristallgröße / mm	$0.15 \times 0.03 \times 0.02$	$0.40 \times 0.23 \times 0.08$	$0.327 \times 0.080 \times 0.052$
Temperatur / K	173(2)	173(2)	173(2)
Diffraktometer	KappaCCD	Oxford XCalibur	KappaCCD
Strahlung	MoK α	MoK α	MoK α
Anode	Drehanode	Feinfokusröhre	Drehanode
Aufnahmeleistung / kW	3.025	2.00	3.025
θ -Bereich / $^\circ$	3.22–27.53	4.18–26.36	3.13–22.16
Reflexe für Metrik	9608	5107	13213
Absorptionskorrektur	keine	multi-scan	keine
Transmissionsfaktoren	—	0.60554–1.00000	—
Reflexe gemessen	19275	15122	26816
unabh. Reflexe	11060	10258	7798
R_{int}	0.0376	0.0413	0.1115
Mittelwert $\sigma(I)/I$	0.0556	0.0664	0.0879
Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$	8776	9065	5595
x, y (Wichtung)	0.0524, 11.8026	0.0593, 0.3318	0.0567, 0.4669
Verfeinerung	^a	^a	^a
Flack-Parameter	0.1(3)	−0.02(9)	−0.04(12)
Parameter	505	585	622
restraints	1	1	0
$R(F_{\text{obs}})$	0.0853	0.0484	0.0494
$R_w(F^2)$	0.2339	0.1228	0.1164
S	1.031	1.028	1.028
shift/error _{max}	0.001	0.001	0.001
max. Restdichte/ e \AA^{-3}	0.906	0.436	0.210
min. Restdichte/ e \AA^{-3}	−0.459	−0.466	−0.194

^a Die Lagen der an Kohlenstoff- und Sauerstoffatome gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet, wobei U_{iso} an das jeweilige Trägeratom gekoppelt ist.

Tabelle 6.4: Kristallographische Daten von (5*S*,8*R*)-*Si*,*Si*,*Si*,*Si*-2,2,10,10-Tetra-*tert*-butyl-1,3,6,9,11,13-hexoxa-2,10-disila-dispiro[4.2.4.2]tetradecan (**46**), $\text{Si}_2\text{tBu}_4(\beta\text{-L-Rulfl},2;3,4\text{H}_{-4})$ (**47**) und $\text{Si}_2\text{tBu}_4(\beta\text{-D-Xulfl},4;2,3\text{H}_{-4})$ (**48**).

	46 (on260)	47 (pn125)	48 (pn022)
Summenformel	$\text{C}_{22}\text{H}_{44}\text{O}_6\text{Si}_2$	$\text{C}_{21}\text{H}_{25}\text{O}_5\text{Si}_2$	$\text{C}_{21}\text{H}_{42}\text{O}_5\text{Si}_2$
$M_r/\text{g mol}^{-1}$	460.75	1654.36	430.73
Kristallsystem	triklin	orthorhombisch	orthorhombisch
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P2_12_12_1$	$P2_12_12$
$a/\text{\AA}$	6.1000(5)	8.6666(2)	15.2404(4)
$b/\text{\AA}$	8.5416(7)	15.4185(4)	24.9578(6)
$c/\text{\AA}$	13.1987(12)	18.8714(4)	6.57320(10)
$\alpha/^\circ$	96.837(4)	90	90
$\beta/^\circ$	90.365(7)	90	90
$\gamma/^\circ$	106.691(6)	90	90
$V/\text{\AA}^3$	653.45(10)	2521.71(10)	2500.23(10)
Z	1	4	4
$\rho/\text{g cm}^{-3}$	1.171	1.089	1.144
μ/mm^{-1}	0.168	0.165	0.168
Kristallgröße / mm	$0.39 \times 0.12 \times 0.06$	$0.10 \times 0.05 \times 0.04$	$0.476 \times 0.126 \times 0.072$
Temperatur / K	173(2)	173(2)	173(2)
Diffraktometer	KappaCCD	KappaCCD	KappaCCD
Strahlung	MoK α	MoK α	MoK α
Anode	Drehanode	Drehanode	Drehanode
Aufnahmeleistung / kW	3.025	3.025	3.025
θ -Bereich / $^\circ$	3.49–27.47	3.19–27.51	2.79–27.48
Reflexe für Metrik	2861	10641	9294
Absorptionskorrektur	keine	keine	keine
Transmissionsfaktoren	–	–	–
Reflexe gemessen	5632	20167	18781
unabh. Reflexe	2961	5782	5720
R_{int}	0.0437	0.1212	0.0477
Mittelwert $\sigma(I)/I$	0.0586	0.0795	0.0454
Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$	2116	4820	4469
x, y (Wichtung)	0.1143, 0.8101	0.0655, 0.2258	0.0457, 0.6395
Verfeinerung	^a	^a	^a
Flack-Parameter	–	–0.18(13)	–0.06(12)
Parameter	136	253	265
<i>restraints</i>	0	0	0
$R(F_{\text{obs}})$	0.0860	0.0538	0.0425
$R_w(F^2)$	0.2430	0.1329	0.1067
S	1.126	1.084	1.048
<i>shift/error</i> _{max}	0.001	0.002	0.001
max. Restdichte/ e \AA^{-3}	0.944	0.411	0.320
min. Restdichte/ e \AA^{-3}	–0.409	–0.646	–0.195

^a Die Lagen der an Kohlenstoff- und Sauerstoffatome gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet, wobei U_{iso} an das jeweilige Trägeratom gekoppelt ist.

Tabelle 6.5: Kristallographische Daten von $\text{Si}_2\text{fBu}_4(\text{D-Ara1A2,4;3,5H-4})\cdot\text{DMF}$ (**59**), $\text{Si}_2\text{fBu}_4(\text{OH})(\text{D-Xyl1A4/2;3,5H-3})\cdot\text{DMF}$ (**60**) und $\text{Si}_2\text{fBu}_4(\text{D-Glc1A5/2,3;4,6H-4})$ (**61**).

	59 (on155)	60 (qq040)	61 (on209)
Summenformel	$\text{C}_{24}\text{H}_{49}\text{NO}_7\text{Si}_2$	$\text{C}_{24}\text{H}_{49}\text{NO}_7\text{Si}_2$	$\text{C}_{22}\text{H}_{42}\text{O}_6\text{Si}_2$
$M_r/\text{g mol}^{-1}$	519.82	519.82	458.74
Kristallsystem	monoklin	triklin	monoklin
Raumgruppe	$P2_1$	$P1$	$P2_1$
$a/\text{\AA}$	12.5742(3)	6.563(4)	11.8487(2)
$b/\text{\AA}$	6.33890(10)	13.384(9)	8.3954(2)
$c/\text{\AA}$	19.7237(4)	27.267(17)	26.7782(4)
$\alpha/^\circ$	90	80.43(3)	90
$\beta/^\circ$	102.5060(10)	85.185(18)	90.3251(11)
$\gamma/^\circ$	90	81.79(2)	90
$V/\text{\AA}^3$	1534.81(5)	2333(3)	2663.71(9)
Z	2	3	4
$\rho/\text{g cm}^{-3}$	1.125	1.110	1.144
μ/mm^{-1}	0.153	0.151	0.164
Kristallgröße / mm	$0.74 \times 0.16 \times 0.10$	$0.133 \times 0.121 \times 0.079$	$0.06 \times 0.05 \times 0.02$
Temperatur / K	173(2)	243(2)	173(2)
Diffraktometer	KappaCCD	Bruker D8Quest	KappaCCD
Strahlung	MoK α	MoK α	MoK α
Anode	Drehanode	diffn r α	Drehanode
Aufnahmeleistung / kW	3.025	50	3.025
θ -Bereich / $^\circ$	3.17–27.54	2.28–25.48	3.33–27.49
Reflexe für Metrik	6768	122	11678
Absorptionskorrektur	keine	multi-scan	keine
Transmissionsfaktoren	–	0.6732–0.7452	–
Reflexe gemessen	13067	51333	22824
unabh. Reflexe	6904	15326	11868
R_{int}	0.0480	0.0370	0.0786
Mittelwert $\sigma(I)/I$	0.0561	0.0541	0.1174
Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$	6154	11147	7158
x, y (Wichtung)	0.1601, 6.7298	0.0497, 0.8619	0.0401, 0.3168
Verfeinerung	^a	^a	^a
Flack-Parameter	0.0(3)	–0.02(8)	–0.01(10)
Parameter	321	960	565
<i>restraints</i>	1	3	1
$R(F_{\text{obs}})$	0.1125	0.0527	0.0554
$R_w(F^2)$	0.3270	0.1163	0.1139
S	1.093	1.015	1.011
<i>shift/error</i> _{max}	0.001	0.001	0.001
max. Restdichte/ e \AA^{-3}	1.382	0.319	0.247
min. Restdichte/ e \AA^{-3}	–0.566	–0.235	–0.265

^a Die Lagen der an Kohlenstoff- und Sauerstoffatome gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet, wobei U_{iso} an das jeweilige Trägeratom gekoppelt ist.

Tabelle 6.6: Kristallographische Daten von Si₂tBu₄(L-Tart1,2;3,4H₋₄) (**67b**) und Si₂tBu₄(L-Tart1,2;3,4H₋₄) (**67c**).

	67b (qo013)	67c (pn199)
Summenformel	C ₂₀ H ₃₈ O ₆ Si ₂	C ₂₀ H ₃₈ O ₆ Si ₂
<i>M</i> _r /g mol ⁻¹	430.68	430.68
Kristallsystem	tetragonal	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 4 ₁ 2 ₁ 2	<i>C</i> 2
<i>a</i> / Å	12.1139(10)	38.3138(7)
<i>b</i> / Å	12.1139(10)	8.21310(10)
<i>c</i> / Å	33.864(3)	16.4034(3)
α / °	90	90
β / °	90	100.3600(10)
γ / °	90	90
<i>V</i> / Å ³	4969.4(7)	5077.59(15)
<i>Z</i>	8	8
ρ / g cm ⁻³	1.151	1.127
μ / mm ⁻¹	0.172	0.168
Kristallgröße / mm	0.37 × 0.30 × 0.22	0.18 × 0.13 × 0.11
Temperatur / K	173(2)	173(2)
Diffraktometer	Oxford XCalibur	KappaCCD
Strahlung	MoK α	MoK α
Anode	Feinfokusröhre	Drehanode
Aufnahmeleistung / kW	2.00	3.025
θ -Bereich / °	4.13–26.33	3.24–27.47
Reflexe für Metrik	8360	10490
Absorptionskorrektur	multi-scan	keine
Transmissionsfaktoren	0.97996–1.00000	–
Reflexe gemessen	26527	20911
unabh. Reflexe	5060	11626
<i>R</i> _{int}	0.0305	0.0277
Mittelwert $\sigma(I)$ / <i>I</i>	0.0227	0.0449
Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$	4602	9622
<i>x</i> , <i>y</i> (Wichtung)	0.0418, 0.9083	0.0489, 2.1559
Verfeinerung	^a	^a
Flack-Parameter	–0.06(10)	–0.03(7)
Parameter	265	529
<i>restraints</i>	0	1
<i>R</i> (<i>F</i> _{obs})	0.0336	0.0421
<i>R</i> _w (<i>F</i> ²)	0.0846	0.1055
<i>S</i>	1.052	1.018
<i>shift/error</i> _{max}	0.001	0.001
max. Restdichte/e Å ⁻³	0.218	0.282
min. Restdichte/e Å ⁻³	–0.136	–0.226

^a Die Lagen der an Kohlenstoff- und Sauerstoffatome gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet, wobei *U*_{iso} an das jeweilige Trägeratom gekoppelt ist.

Tabelle 6.7: Kristallographische Daten von Si_2tBu_4 (*meso*-Tart1,3;2,4H₄) (**69**) und Si_3tBu_6 (D-Mann1,2;3,4;5,6H₆) (**77**).

	69 (pn209)	77 (qv076)
Summenformel	$\text{C}_{20}\text{H}_{38}\text{O}_6\text{Si}_2$	$\text{C}_{30}\text{H}_{62}\text{O}_6\text{Si}_3$
$M_r/\text{g mol}^{-1}$	430.68	603.07
Kristallsystem	triklin	tetragonal
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P4_32_12$
$a/\text{\AA}$	6.1054(2)	12.1390(4)
$b/\text{\AA}$	8.4198(3)	12.1390(4)
$c/\text{\AA}$	12.4018(5)	51.566(3)
$\alpha/^\circ$	100.929(3)	90
$\beta/^\circ$	101.530(2)	90
$\gamma/^\circ$	101.845(2)	90
$V/\text{\AA}^3$	593.42(4)	7598.5(6)
Z	1	8
$\rho/\text{g cm}^{-3}$	1.205	1.054
μ/mm^{-1}	0.180	0.159
Kristallgröße / mm	$0.50 \times 0.06 \times 0.02$	$0.120 \times 0.090 \times 0.060$
Temperatur / K	173(2)	173(2)
Diffraktometer	KappaCCD	Bruker D8Venture
Strahlung	MoK α	MoK α
Anode	Drehanode	diffn ra
Aufnahmeleistung / kW	3.025	2.5
θ -Bereich / $^\circ$	3.45–27.79	2.90–25.06
Reflexe für Metrik	2643	9112
Absorptionskorrektur	keine	multi-scan
Transmissionsfaktoren	–	0.7123–0.7452
Reflexe gemessen	5080	70823
unabh. Reflexe	2735	6735
R_{int}	0.0448	0.0416
Mittelwert $\sigma(I)/I$	0.0503	0.0251
Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$	2373	5856
x, y (Wichtung)	0.0533, 1.2110	0.0489, 1.8040
Verfeinerung	^a	^a
Flack-Parameter	–	0.07(10)
Parameter	127	352
<i>restraints</i>	0	0
$R(F_{\text{obs}})$	0.0702	0.0369
$R_w(F^2)$	0.1769	0.0950
S	1.071	1.073
<i>shift/error</i> _{max}	0.001	0.001
max. Restdichte/ e \AA^{-3}	0.971	0.233
min. Restdichte/ e \AA^{-3}	–0.298	–0.150

^a Die Lagen der an Kohlenstoff- und Sauerstoffatome gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet, wobei U_{iso} an das jeweilige Trägeratom gekoppelt ist.

6.3 Pulverdiffraktogramme

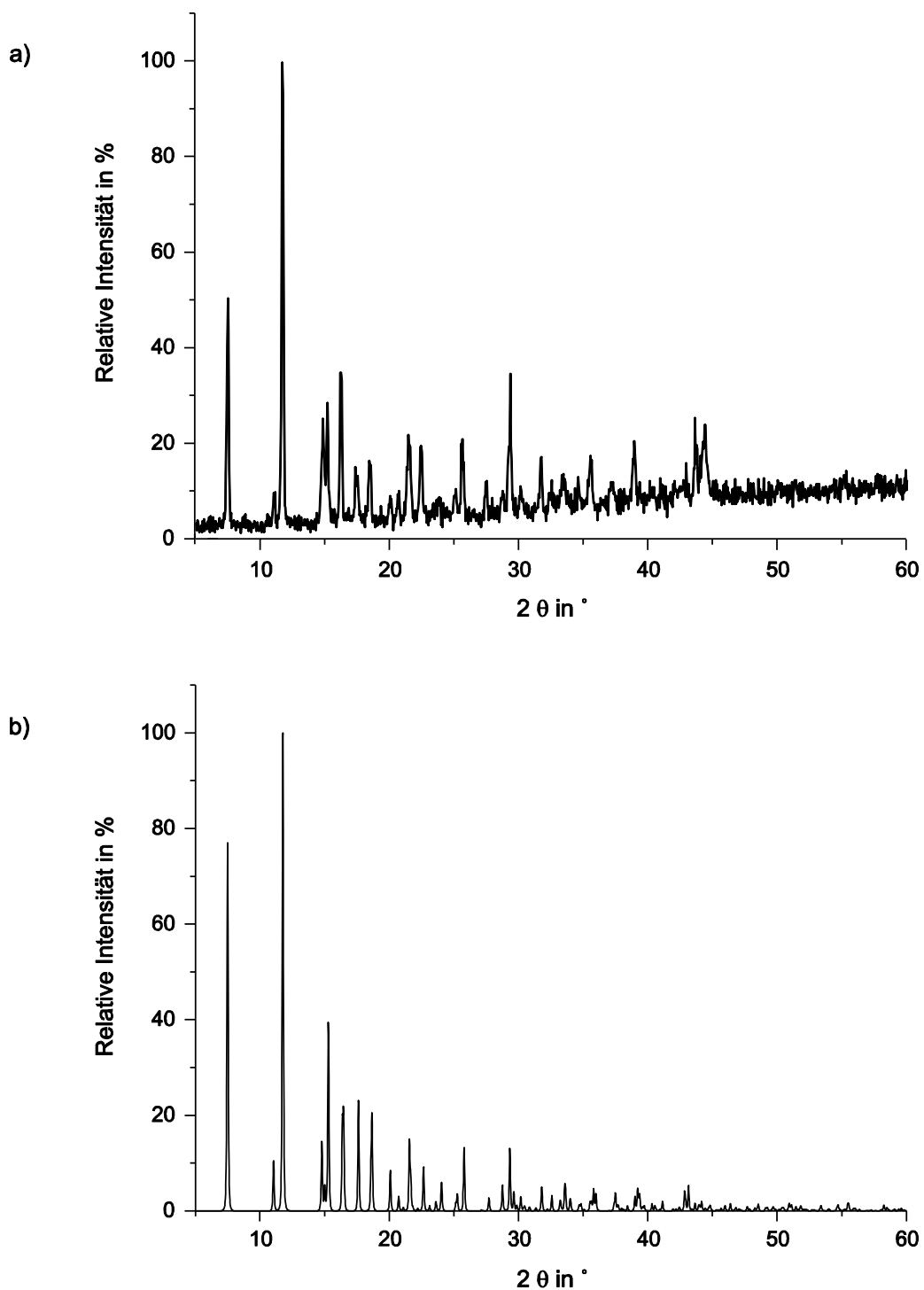


Abbildung 6.20: a) Gemessenes ($\text{Cu}_{K\alpha 1}$) und b) simuliertes Pulverdiffraktogramm von $\text{Si}_2t\text{Bu}_4(\text{meso-Tart1,3;2,4H-4})$ (69).

7 Literaturverzeichnis

- [1] A. D. McNaught, *Pure Appl. Chem.* **1996**, 68, 1919-2008.
- [2] IUPAC, *Nomenclature of Inorganic Chemistry - IUPAC Recommendations 2005*, RSC Publishing, **2005**.
- [3] Y. Zhu, J. Zajicek, A. S. Serianni, *J. Org. Chem.* **2001**, 66, 6244-6251.
- [4] J. Lehmann, *Kohlenhydrate, Chemie und Biologie*, 2. Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, **1996**.
- [5] T. L. Brown, H. E. LeMay, B. E. Bursten, *Chemie, Die zentrale Wissenschaft*, 10. Auflage, Pearson Studium, München, **2007**.
- [6] R. A. Dwek, *Chem. Rev.* **1996**, 96, 683-720.
- [7] A. Persidis, *Nat. Biotech.* **1997**, 15, 479-480.
- [8] H. Lodish, A. Berk, S. L. Zipursky, P. Matsudaira, D. Baltimore, J. E. Darnell, *Molekulare Zellbiologie*, 4. Auflage, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, Berlin, **2001**, 172-174.
- [9] D. M. Gates, *Sci. Am.* **1971**, 224, 88.
- [10] ECO SYS GmbH, Schopfheim, *Stoffliche Verwertung von Kohlenhydraten in der Bundesrepublik Deutschland*, Vol. FKZ 22018709, Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. (FNR), **2009**.
- [11] P. Klüfers, T. Kunte, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 2002, 1285-1289.
- [12] M. M. Reichvilser, C. Heinzl, P. Klüfers, *Carbohydr. Res.* **2010**, 345, 498-502.
- [13] N. Ghaschghaie, T. Hoffmann, M. Steinborn, P. Klüfers, *Dalton Trans.* **2010**, 39, 5535-5543.
- [14] T. Allscher, P. Klüfers, *Carbohydr. Res.* **2009**, 344, 539-540.
- [15] G. E. Taylor, J. M. Waters, *Tetrahedron Lett.* **1981**, 22, 1277-1278.
- [16] J. Schulten, P. Klüfers, *Carbohydr. Res.* **2011**, 346, 1767-1775.
- [17] K. N. Drew, J. Zajicek, G. Bondo, B. Bose, A. S. Serianni, *Carbohydr. Res.* **1998**, 307, 199-209.
- [18] A. F. Holleman, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 102. Auflage, Walter de Gruyter, Berlin, New York, **2007**, 918-919.
- [19] E.-C. Koch, D. Clément, *Propellants, Explos., Pyrotech.* **2007**, 32, 205-212.
- [20] R. Tacke, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 3197-3200.
- [21] D. Volkmer, *Chem. unserer Zeit* **1999**, 33, 6-19.

- [22] L. H. P. Jones, K. A. Handreck, A. G. Norman, in *Advances in Agronomy, Volume 19*, Academic Press, **1967**, 107-149.
- [23] S. J. McNaughton, J. L. Tarrants, M. M. McNaughton, R. D. Davis, *Ecology* **1985**, *66*, 528-535.
- [24] M. H. Adata, R. T. Besford, *Annals of Botany* **1986**, *58*, 343-351.
- [25] E. Epstein, *Annual Review of Plant Physiology and Plant Molecular Biology* **1999**, *50*, 641-664.
- [26] E. M. Carlisle, *Science* **1972**, *178*, 619-621.
- [27] K. Schwarz, D. B. Milne, *Nature* **1972**, 239.
- [28] C. C. Perry, T. Keeling-Tucker, *J. Biol. Inorg. Chem.* **2000**, *5*, 537-550.
- [29] J. D. Birchall, A. W. Espie, *Ciba Found. Symp.* **1986**, *121*, 140-159.
- [30] J. D. Birchall, *Chem. Br.* **1990**, *26*, 141-144.
- [31] J. D. Birchall, C. Exley, J. S. Chappell, M. J. Phillips, *Nature* **1989**, *338*, 146-148.
- [32] T. Oriyama, K. Yatabe, S. Sugawara, Y. Machiguchi, G. Koga, *Synlett* **1996**, *1996*, 523-525.
- [33] B. M. Trost, C. G. Caldwell, *Tetrahedron Lett.* **1981**, *22*, 4999-5002.
- [34] B. M. Trost, C. G. Caldwell, E. Murayama, D. Heissler, *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 3252-3265.
- [35] E. J. Corey, P. B. Hopkins, *Tetrahedron Lett.* **1982**, *23*, 4871-4874.
- [36] B. Delpach, D. Calvo, R. Lett, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 1019-1022.
- [37] J. W. Gillard, R. j. Fortin, E. L. Grimm, M. Maillard, M. Tjepkema, M. A. Bernstein, R. Glaser, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 1145-1148.
- [38] C. W. Gundlach IV, T. R. Ryder, G. D. Glick, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 4039-4042.
- [39] K. Ueno, K. Furusawa, T. Katsura, *Acta Crystallogr., Sect. C* **1990**, *46*, 1509-1513.
- [40] K. Furusawa, K. Ueno, T. Katsura, *Chem. Lett.* **1990**, *19*, 97-100.
- [41] E. Juaristi, *Conformational Behavior of Six-Membered Rings*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, **1995**.
- [42] P. Koll, W. Saak, S. Pohl, B. Steiner, M. Koos, *Carbohydr. Res.* **1994**, *265*, 237-248.
- [43] M. Vogt, Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universität München, **2003**.
- [44] F. Kopp, Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universität München, **2007**.
- [45] M. Karplus, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 2870-2871.
- [46] H. Booth, *Tetrahedron Lett.* **1965**, *6*, 411-416.
- [47] R. J. Abraham, G. Gatti, *J. Chem. Soc. B* **1969**, 961-968.
- [48] T. B. Allscher, Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universität München, **2011**.
- [49] C. Altona, M. Sundaralingam, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 8205-8212.
- [50] C. Altona, M. Sundaralingam, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 2333-2344.

- [51] A. L. Spek, *J. Appl. Crystallogr.* **2003**, 36, 7-13.
- [52] D. Cremer, J. A. Pople, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 1354-1358.
- [53] L. Stryer, *Biochemie*, 4. Auflage, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, Berlin, **1999**.
- [54] O. Labisch, Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universität München, **2006**.
- [55] J. Schulten, Masterarbeit, Ludwig-Maximilians-Universität München, **2009**.
- [56] O. Graalman, U. Klingebiel, W. Clegg, M. Haase, G. M. Sheldrick, *Chem. Ber.* **1984**, 117, 2988-2997.
- [57] N. H. Buttrus, C. Eaborn, P. B. Hitchcock, A. K. Saxena, *J. Organomet. Chem.* **1985**, 284, 291-297.
- [58] M. Reichvilser, Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universität München, **2010**.
- [59] K. Bock, H. Thogersen, *Annual Reports on NMR Spectroscopy*, Vol. 13, Academic Press, **1983**.
- [60] R. N. Rao, N. E. Allen, J. N. Hobbs, W. E. Alborn, H. A. Kirst, J. W. Paschal, *Antimicrob. Agents Chemother.* **1983**, 24, 689-695.
- [61] M. Hirsch-Kauffmann, M. Schweiger, M.-R. Schweiger, *Biologie und molekulare Medizin für Mediziner und Naturwissenschaftler*, **2009**.
- [62] T. Staudenmayer, *J. Comp. Physiol. A* **1939**, 26, 644-668.
- [63] D. Kumagai, M. Miyazaki, S.-I. Nishimura, *Tetrahedron Lett.* **2001**, 42, 1953-1956.
- [64] L. Davis, *Bioorg. Chem.* **1973**, 2, 197-201.
- [65] G. Meher, R. Krishnamurthy, *Carbohydr. Res.* **2011**, 346, 703-707.
- [66] W. Funcke, C. von Sonntag, C. Triantaphylides, *Carbohydr. Res.* **1979**, 75, 305-309.
- [67] Sznajdman, *Bioorganic Chemistry: Carbohydrates*, University Press Oxford, **1999**.
- [68] J. Stanek, M. Cerny, J. Kocourek, J. Pacak, *The Monosaccharides*, Academic Press, **1963**.
- [69] J. C. Canetero, J. E. de Diego, C. Hamdouchi, *Tetrahedron* **1999**, 55, 15159-15166.
- [70] Y. Mori, H. Hayashi, *J. Org. Chem.* **2001**, 66, 8666-8668.
- [71] T. Schwarz, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [72] T. Allscher, X. Kästele, G. Kettenbach, P. Klüfers, T. Kunte, *Chem. Asian J.* **2007**, 2, 1037-1045.
- [73] D. Hess, Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universität München, **2012**.
- [74] S. Illi, J. Schulten, P. Klüfers, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2012**, 639, 77-83.
- [75] S. Illi, Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universität München, **2012**.
- [76] G. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A* **2008**, 64, 112-122.
- [77] A. Altomare, M. C. Burla, M. Camalli, G. L. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A. G. Moliterni, G. Polidori, R. Spagna, *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, 32, 115-119.
- [78] L. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.* **1997**, 30, 565.

- [79] C. F. Macrae, P. R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, G. P. Shields, R. Taylor, M. Towler, J. van de Streek, *J. Appl. Crystallogr.* **2006**, 39, 453-457.
- [80] E. Keller, *SCHAKAL: A Fortran Model for the Graphical Representation of Molecular and Crystallographic Models*, Universität Freiburg, **1999**.